

das vorher allein nicht geprüfte Ammoniumhydrogenfluorid unschädlich ist. Wahrscheinlich schützt die gleichzeitige Abspaltung von Ammoniak, das man deutlich riechen kann, das Eisen vor der schädlichen Wirkung der Flußsäure. Daß diese für die Verrostungsvorgänge ganz entscheidend ist, beweisen gerade die Ergebnisse des Gasversuches mit Flußsäure in geringen Konzentrationen, und sie rechtfertigen auch die bereits vorwegengenommene Übertragung auf die anderen Angriffsbedingungen beim „Stand“- und beim „Schraubenversuch“. Wo im übrigen die Fluorwasserstoff-Ionen in Schutzmittelgemischen von an-

deren Verbindungen gebunden werden, kann zwar einerseits die eisenschädigende Wirkung günstigenfalls beseitigt werden, gleichzeitig sinkt aber zwangsläufig dabei die Abtötungsgeschwindigkeit²⁾ und die Eindringtiefe beim Anstrich.

Es ist von erheblicher praktischer Bedeutung, die korrosionsbeschleunigende Wirkung der Fluosilicate bei Erhaltung ihrer guten toxischen Eigenschaften herabzusetzen oder zu beseitigen und nach Möglichkeit noch ihr Eindringvermögen zu verbessern. Über einen Weg zur Lösung dieser Frage soll später berichtet werden.

Eingeg. am 30. Januar 1950. [A 259]

Versammlungsberichte

Deutsche Bunsengesellschaft. 49. Hauptversammlung Marburg/Lahn

18. Mai 1950

Prof. Dr. A. Eucken, Göttingen, begrüßte als Vorsitzender der Deutschen Bunsengesellschaft die erschienenen Teilnehmer (etwa 350), insbes. die Vertreter der Hessischen Regierung, unter ihnen als Vertreter des Hessischen Wirtschaftsministers Herrn Dr. Frowein-Wiesbaden; ferner den Rektor der Marburger Universität, Prof. Dr. Albrecht und den Oberbürgermeister der Stadt Marburg.

Es sprach sodann Dr. Frowein. Er schilderte die Lage der Grundlagenforschung und der angewandten Forschung und zeigte die Schwierigkeiten, bes. auch auf dem Gebiet des Gewerblichen Rechtsschutzes, auf. Abschließend begrüßten der Rektor der Marburger Universität, Prof. Albrecht, sowie der Oberbürgermeister der Stadt Marburg, Herr Bleek, die Anwesenden und gaben ihrer Freude Ausdruck, die Tagungsteilnehmer in Marburg zu sehen.

W. LANGENBECK, Rostock: Über den Chemismus der organischen Katalyse.

Stoffe aus fast allen Verbindungsklassen können als Katalysatoren wirken oder als Zwischenstoffe auftreten. Bei den organischen Katalysatoren spielen die Kovalenzkatalysatoren (früher Hauptvalenzkatalysatoren genannt) und organische Schwermetallkomplexe die wichtigste Rolle. Kovalenzverbindungen sind als Zwischenstoffe thermodynamisch durchaus möglich. Es wird an einem neu gefundenen Beispiel der Umlagerung eines Osazins in ein Pyrazolon gezeigt, wie trotz der festen Bindung des Katalysators an das Substrat der Katalysator regeneriert wird. An weiteren Beispielen werden Nachweis und Isolierung der kovalenten Zwischenstoffe erläutert. Die Methode richtet sich nach dem Chemismus der einzelnen katalytischen Reaktionen. Besonders einfach und übersichtlich ist der Chemismus der katalytischen Dehydrierung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von o-Chinonen als Katalysatoren. Der Chemismus beruht auf dem Wechsel des o-Chinons zwischen der hydrierten und dehydrierten Stufe. Die katalytische Wirkung von Eisen-Ionen und ihrer Komplexe beruht auf dem Ladungsschsel der Ionen, daneben spielen Radikalketten eine Rolle. Bei der Wirkung organischer Katalysatoren ist zwischen der Tätigkeit der aktiven und aktivierenden Gruppen zu unterscheiden. Aromatische Ringsysteme haben die Fähigkeit, aktivierende Wirkungen auf die aktive Gruppe zu übertragen. Ein analoger Mechanismus ist bei einer Reihe von natürlichen Fermenten anzunehmen. Einige Kofermente sind zweifellos Kovalenzkatalysatoren. Dies gilt auch für die Pyridoxal-phosphorsäure. Die Übertragung der Aktivierung auf das Koferment übernimmt die Proteinmolekel des Apofерments.

G. SCHEIBE, München: Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften und Energieübertragung bei der Bildung Van der Waals'scher Moleküle. (Unter Mitarbeit von D. Brück u. J. Strell).

Es wird am Beispiel der Protonenaffinität gezeigt, daß die Elektronenhülle einer Moleköl als Ganzes aufgefaßt werden muß und einerseits die Protonenaffinität (Dissoziationskonstante), andererseits die Lichtabsorption bedingt. An einer Reihe von Monomethin-Farbstoffen, deren Lichtabsorption von 6000 Å bis 3900 Å variiert, wird festgestellt, daß die Summe der Lichtanregungsarbeit und der maximalen Nutzarbeit bei der Protonenlagerung konstant bleibt über ein Gebiet, in dem das p_k von + 8 bis - 10 läuft. Es lassen sich den einzelnen Zuständen (auch angeregten Zuständen) Formeln zuordnen. Die gewonnenen Ergebnisse erlauben auch eine quantitative Beziehung zwischen der Lichtabsorption und der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts in verschiedenen Lösungsmitteln anzugeben. Diese Gesetzmäßigkeiten sind die Wirkung einer Veränderung des Elektronengebäudes bei der Bildung der Van der Waalsschen Moleküle. Sie geben ein Verständnis für die Änderung chemischer Eigenschaften, wie sie bei der Anlagerung prostetischer Gruppen von Enzymen an die Trägereiweißmolekülen auftreten. Auch hier besteht eine Beziehung zwischen der Änderung der Lichtabsorption und der Änderung der Protonenaffinität oder des Redoxpotentials. Besonderes Interesse verdienen Energieübertragungen, wie sie sich durch die Änderung der Fluoreszenzfähigkeit von Molekülen durch Bildung von Van der Waals-Molekülen dokumentieren. Es wird ein Modell angegeben, bei dem aus der Größe der π -Elektronenwolke auf die Widerstandsfähigkeit der Moleköl gegen Stöße geschlossen werden kann und die Erscheinungen der Lösung und

der Weckung der Fluoreszenz erklärt werden können. Es wird gezeigt, daß die Erscheinungen der Energieübertragung starken individuellen Charakter tragen.

Am 19. Mai 1950

H. BROCKMANN, Göttingen: Die chromatographische Adsorption farbloser Verbindungen und der Zusammenhang zwischen Konstitution und Adsorptionsaffinität.

Es wird u. a. über eigene Untersuchungen über die chromatographische Trennung farbloser Verbindungen mit Hilfe fluoreszierender Adsorbentien berichtet. Es wird ein einfacher Monochromator¹⁾ vorgeführt, mit dem die Adsorptionszonen kurzwellig adsorbierender Verbindungen sichtbar gemacht werden können. An einem größeren Material werden Zusammenhänge zwischen Adsorptionsaffinität und Konstitution demonstriert. Für ein bestimmtes Adsorbens und Lösungsmittel lassen sich die funktionellen Gruppen nach ihrer Adsorptionsaffinität zu einer Reihe ordnen, die allgemeine Gültigkeit hat. Diese Reihe ist für verschiedene Adsorbentien und Lösungsmittel verschieden. Es wurde eine Reihe von Testfarbstoffen zur Bestimmung der Aktivität von Adsorbentien ermittelt, die in ihrer Adsorptionsrangordnung nicht vom Adsorbens und Lösungsmittel abhängig sind. Es wurde gefunden, daß wasserfreies Kupfersulfat ein geeignetes Adsorbens zur Trennung von Azobenzol-Derivaten ist. Abschließend wird über die Herstellung neueriger Austauschsorbentien berichtet.

G. HESSE, Freiburg/Br.: Der zeitliche Verlauf der Adsorptionsvorgänge in der chromatographischen Trennsäule.

Bei der Untersuchung der chromatographischen Trennung aus der Dampfphase fiel es zuerst auf, daß einige wenig aktive Adsorptionsmittel (Tonerde, Ton, Stärke) viel bessere Ergebnisse brachten als die bei der Adsorption von Dämpfen üblichen Stoffe Kieselgel und Aktivkohle. Der frühzeitige Durchbruch adsorbierbarer Stoffe mit dem Trägergas brachte uns auf den Gedanken, daß bei unseren Versuchen mit den isomeren Xylolen nicht die Unterschiede im Adsorptionsverhalten für eine Trennung zu gering, sondern die Adsorption selbst unvollständig oder zu langsam sei. Unter den Versuchsbedingungen (Höhe der Trennsäule 60 cm, Gasgeschwindigkeit 2 mm/sec) befindet sich jedes Teilchen 300 sec in Berührung mit dem Adsorptionsmittel im Rohr. Es war die Frage, ob diese Zeit ausreicht, damit jedes Teilchen überhaupt adsorbiert wird. Für eine gute Trennung muß man sogar fordern, daß sich die vollständige Adsorption schon im obersten Teil der Trennsäule, also in einer noch viel kürzeren Zeit vollzieht, weil nur dann eine Vielzahl von Adsorptionen und Elutionen möglich ist. Zur Messung der Geschwindigkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, wurde eine Methode entwickelt, die sich an die Dampfdichtebestimmung von Viktor Meyer anlehnt. Aus den erhaltenen Menge-Zeit-Diagrammen kann sowohl die Kapazität des Adsorbens als auch die Halbwertszeit entnommen werden (Versuchstemp. 156°).

	Kieselgel 1,5–3 mm	Supersorbon- Kohle grob	Holz- kohle fein	Tonerde 29 A	Tonerde 29 B		
	6,5%	5,4%	33%	35%	15%	2,5%	5%
Kapazität	6,5%	5,4%	33%	35%	15%	2,5%	5%
Halbwertszeit (sec)	85	28	30	12	14	1	19

Man sieht, daß bei grobem Kieselgel schon die Bedingung der einmaligen Adsorption nicht für alle Xylool-Moleküle erfüllt ist, wenn die Aufnahme am frischen Adsorbens nicht um Größenordnungen rascher geht als die Restaufnahme kurz vor der Sättigung. Dies konnte durch Ausmessen am oberen Ende der Kurven ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit den Trennversuchen sind feinkörnige Adsorptionsmittel besser als grobe und Tonerden besser als Kieselgel und Kohle. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aktivität und Halbwertszeit

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

besteht nicht. Für die untersuchten Stoffe ergaben sich an Kieselgel:

	Kp	Max. Beladung	Halbwertszeit
Benzol	80	4,8	2
o-Xylool	144	16,0	13
m-Xylool	139	16,8	9
p-Xylool	138	16,6	8
Äthylbenzol	136	16,2	8

In Übereinstimmung damit ließen sich p-Xylool und Äthylbenzol trotz sehr verschiedener Dipolmomente an Kieselgel überhaupt nicht trennen, während zwischen den isomeren Xylenen immerhin eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses zu erreichen war. — Die Einstellungszeit und Kapazität der Adsorptionsmittel lässt sich durch Vorbehandlung mit Säuren oder Basen stark verändern, für isomere Verbindungen aber in verschiedenem Ausmaß und teils sogar in verschiedener Richtung. Dies gibt die Möglichkeit, spezifischere Adsorptionsmittel zu entwickeln. Auch bei der Adsorption aus Lösungen ist die Einstellgeschwindigkeit an verschiedenen Tonerdepräparaten sehr unterschiedlich; für Azobenzol in Cyclohexan wurde die Halbwertszeit zwischen 2 und 15 sec ermittelt.

T. H. BERSIN, Marburg: *Die biochemische Bedeutung der Austauscher* (vorgetr. von H. G. Meyer-Brunot).

Austauschadsorptionen an Ton-Humus-Komplexen des Bodens führen zur Freigabe von Nährsalzen, deren Ionen wiederum durch Austausch an Uronsäuren und Proteinen der Pflanzenzelle gegen die in den Zellen ständig gebildeten H⁺- und HCO₃⁻-Gegenionen aufgenommen werden. Die bei der Nahrungsaufnahme eintretende Auswahl nach Geschmacksempfindungen wird im tierischen und menschlichen Organismus durch Austausch von Ionen und nucleophilen Verbindungen an Austauschern der Geschmacksknospen beeinflusst. Der auftretende nervöse Reiz wird durch Aktionssubstanzen kationischen Charakters vermittelt, die an Acidoiden des Nervengewebes austauschen. Das Problem des bevorzugten Eindringens von Hormonen, Vitaminen und Arzneimitteln in die Zelle kann in drei Stufen zerlegt werden: 1) Austausch an spezifischen Austauschern der Oberfläche; 2) gerichtete Diffusion nebst Austausch in den kommunizierenden Lücken des Oberflächengerüsts; 3) Fixierung bzw. Umwandlung auf enzymatischem Wege im Zellinneren. Die vom Vortr. und seinen Schülern²⁾ an Modellversuchen gefundenen Ergebnisse betr. mehrbasische Säuren, mehrsäurige Basen und Steroidhormone werden zu Fragen der Ödembildung, Krebsgenese (Mutationsauslösung mit Putrescin von Marquardt), Antihistamin-Wirkung, Muskelkontraktion und Substrathemmung bei gewissen Enzymen in Beziehung gesetzt.

T. H. WIELAND, Mainz: *Die Trennung von Aminosäuren durch Papierchromatographie*.

Die papierchromatographische Analysentechnik leistet besonders bei der Erforschung der Naturstoffe wertvolle Dienste. Es wird ein kurzer Überblick über die erfolgreich analysierten Stoffklassen gegeben und näher auf die Papierchromatographie der Aminosäuren eingegangen. Dabei werden einzelne Lösungsmittel aufgezählt und die verschiedenartigen Anwendungstechniken beschrieben. Die qualitative Auswertung von Papierchromatogrammen kann auf verschiedene Weise geschehen. Die Retentionsanalyse³⁾ ist vom Vortr. dahingehend abgeändert und verbessert worden, daß er das Aminosäuregemisch als etwa 10 cm breiten Querstreifen auf das Papier aufträgt, anschließend chromatographiert und nach dem Trocknen quer zur Chromatographierichtung das Kupfer-Reagens aufsteigen läßt. Es ergeben sich dadurch Diagramme, deren graphische Auswertung mit befriedigender Genauigkeit auf die Aminosäurezusammensetzung der ursprünglichen Gemische schließen läßt. Diese Methode läßt sich auch auf andere Naturstoffgemische zur Anwendung bringen. Weiterhin wurde die Chromatographie in einer Säule von gepulverter Cellulose bearbeitet. Zum fraktionierten Auffangen des Säulendurchlaufs wurde ein spezieller Apparat konstruiert, mit dem die präparative Trennung von Aminosäuregemischen gelingt.

H. HOYER, Leverkusen: *Wasserstoffbrückenbindung und chromatographische Trennbarkeit isomerer Stoffe*.

Moleküle mit innermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zeichnen sich gegenüber ihren Isomeren ohne diese Bindungsbesonderheit hinsichtlich der zwischenmolekularen Kräfte, die von ihnen ausgehen, durch größere Kohlenwasserstoffähnlichkeit aus. Bei der chromatographischen Adsorptionstrennung solcher Isomerenpaare mit Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel und einem Adsorbens, das OH-Gruppen an seiner Oberfläche trägt, sollte sich diese größere Kohlenwasserstoffähnlichkeit derjenigen Isomeren mit inneren Wasserstoffbrücken dadurch zeigen, daß sie die chromatographische Säule schneller durchsetzen als die wasserstoffbrückenfreien. Eine große Reihe von Trennungen mit Kieselgel und Aluminiumoxyd als Adsorbens im Gebiet der Oxy- und Amino-Anthrachinone, der aromatischen Oxynitro- und Oxyazoverbindungen bestätigte diese Erwartung ausnahmslos. Dabei wurde beobachtet, daß die Wintersteinsche Regel über die Adsorptionsrangordnung als Funktion der Hydroxylgruppenzahl ungültig ist, wenn innere Wasserstoffbrücken in den hydroxyl-reicherem Molekeln existieren. Auch die Wintersteinsche Beziehung zwischen Farbtiefe und Adsorptionsrangordnung ist ungültig, und zwar sogar für isomere Stoffpaare, wenn eines der Isomeren innere Wasserstoffbrücken hat.

²⁾ Diese Ztschr. 57, 117 [1944]; Naturwiss. 33, 108 [1946]; Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 283, 74, 276 [1948]; Z. Naturforsch. 4b, 195 [1949].
³⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 313 [1948].

W. FISCHER, Hannover: *Chromatographische Trennung von Elektrolyten* (nach Versuchen von A. Kulling und F. Umland).

Im Anschluß an eine Notiz von W. Fischer und A. Kulling⁴⁾, werden weitere Versuchsergebnisse über die Wechselwirkung zwischen γ-Tonerde und Elektrolyt-Lösungen mitgeteilt. Es treten vornehmlich zwei Effekte auf: 1) Bei Verwendung der üblichen Na-haltigen Tonerde erfolgt ein Austausch der Na-Ionen gegen gelöste Kationen in äquivalentem Mengenverhältnis; die gelösten Anionen bleiben von diesem Vorgang unberührt. Die so gebundenen Kationen lassen sich durch Wasser nicht wieder auswaschen. 2) Zusätzlich adsorbiert die Tonerde aus der Lösung Kationen und Anionen in einander äquivalenten Beträgen; diese können von schwach adsorbierenden Al₂O₃-Präparaten durch Wasser fast vollständig wieder eluiert werden.

Bei alkalifreier Tonerde tritt nur Effekt 2) auf. — Der Umfang der Eluierbarkeit der adsorbierten Ionen schwankt mit Herstellungsart und Vorbehandlung der Tonerde. Während die Anionen stets weitgehend eluiert werden, können sich die adsorbierten Kationen (z. B. Cu²⁺) bis zur Hälfte der Elution entziehen. Die Elektroneutralität wird dadurch gewahrt, daß ein äquivalenter Betrag von Al³⁺ in Lösung geht. — Bei der Einwirkung von Säuren werden — neben den Anionen — zunächst H⁺-Ionen adsorbiert. Allmählich gehen aber Al³⁺-Ionen in Lösung, so daß schließlich ein Adsorptionsgleichgewicht des betreffenden Al-Salzes vorliegt. Diese Verhältnisse sowie der Adsorptionsvorgang von KCl- und CuCl₂-Lösungen werden unter Messung des pH-Wertes mit der Glaselektrode verfolgt. Daraus folgt u. a., daß bei der Einwirkung von γ-Al₂O₃ auf CuCl₂-Lösung ein rascher, H⁺-Ionen verbrauchender und ein langsamer, H⁺-Ionen liefernder Vorgang sich überlagern.

Diese Ergebnisse erklären, daß die Chromatographie von Elektrolyten nicht zu sauberen quantitativen Trennungen führt. Ferner lassen sie die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Beobachtungen über das System: Tonerde/Elektrolytlösung verstehen, insbes. die zunächst einander scheinbar widersprechenden Ergebnisse⁵⁾ von Schwab einerseits und Siewert und Jungnickel andererseits.

K. CRUSE und R. MITTAG, Aachen: *Chromatographische Trennung von m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol⁶⁾* (vorgetr. von K. Cruse).

Beide Verbindungen lassen sich trotz sehr ähnlichen Verhaltens chromatographisch quantitativ trennen, sofern man in benzolischer Lösung arbeitet und frisch aus Carbonat hergestelltes MgO als Adsorbens verwendet. Mit wasserfreiem Benzol läßt sich dann Dinitrobenzol quantitativ eluieren, wie Kontrollmessungen an dieser benzolischen Lösung durch Kolorimetrie im ultravioletten Licht bestätigten.

Es wird die auffallende Erscheinung diskutiert, daß Trinitrobenzol mit der gleichen roten Farbe adsorbiert wird, die auch seine Komplexverbindung mit Na-Alkoholat aufweist. Die Diskussion ergibt, daß die Adsorption als ein der Komplexbildung analoger Vorgang angesehen werden muß: Das Adsorbens tritt an die Stelle des Alkoholat-Dipols und versetzt die Molekeln in gleicher Weise in einen angeregten Zustand wie dieser. Infolge Zwischenstufenbildung bzw. Resonanz tritt Verschiebung der Absorption in längerwelliges Gebiet und in beiden Fällen Rotfärbung ein.

Dinitrobenzol bildet mit Alkoholat eine farblose Komplexverbindung. Hier ist die Polarisierung durch nur zwei Alkoholat-Dipole unzureichend für eine sichtbare Verschiebung der Absorption. Bei Adsorption jedoch wird die Anregung infolge der zusätzlich wirksamen Adsorptionskräfte so stark, daß Dinitrobenzol mit blauer Farbe adsorbiert wird. Beim Adsorptionsvorgang überdecken sich daher zwei Wirkungen: Die Dipolkraft und die Adsorptionskraft des Adsorptionsmittels.

H. MARTIN, Kiel: *Über die asymmetrische Adsorption von Mandelsäure an Wollekeratin⁷⁾*.

Der bei der Berührung einer racemischen Mandelsäurelösung mit Wolle auftretende Trenneffekt — bei $c \sim 0.1 \text{ mol/l}$ ist der Einzeltrennfaktor $q = (\frac{d\gamma}{\gamma})_{\text{Ads}} / (\frac{d\gamma}{\gamma})_{\text{Lsg.}} = 1.025$ — läßt sich nach einer Gegenstrommethode, bei welcher das Adsorptionsmittel als lose gewebtes Band durch die ihm entgegenfließende Lösung hindurch bewegt wird, praktisch nicht vervielfachen. Die Ursache ist darin zu suchen, daß die Mandelsäure (fortan MS), die am einen Ende der Apparatur laufend aus dem Band ausgewaschen wird, praktisch unspezifisch gebundene MS ist, während ein kleinerer selektiv, aber sehr fest gebundener Anteil unter den Betriebsbedingungen praktisch nicht auswaschbar ist. Die auf dem benutzten endlosen Band sitzende MS mit Überschuß der d-Form wird daher laufend nach dem anderen Ende der Trennvorrichtung zurückgeföhrt. Im Falle eines MS-Citronensäuregemisches ($q = 1.14$) arbeitet dieselbe Vorrichtung unter ähnlichen Betriebsbedingungen einwandfrei (15fache Effektvervielfachung).

Das Vorhandensein von zwei stark verschiedenen Arten von Bindungszentren für MS im Wollekolagen wird durch Messung der Asymmetrie der Adsorption und der Adsorptionsisotherme der d, l-MS bewiesen: Bei extrem verdünnten Lösungen werden schon durch einmalige Berührung mit Wolle Lösungen hoher spezifischer Drehung erhalten ($[\alpha]_D \approx -80^\circ$). So wird für die Gleichgewichtskonzentration $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ $q \approx 3$ gefunden (gegen 1.025 bei $c = 0.1$). Die zwischen $c = 3 \cdot 10^{-5}$ und $3.6 \cdot 10^{-1}$ bei 25°C gemessenen Adsorptionswerte a (in mmol/g Wolle) lassen sich gut durch eine 2-, besser 3-gliedrige Langmuirsche Isotherme:

⁴⁾ Naturwiss. 35, 285 [1948].

⁵⁾ Vgl. G. M. Schwab, G. Siewert u. H. Jungnickel, Z. anorg. Chem. 252, 321 [1944]; G. Siewert u. H. Jungnickel, Z. anorg. Chem. 257, 215 [1948].

⁶⁾ Z. analyt. Chem. im Druck.

⁷⁾ Nach Versuchen gemeinsam mit A. Albers. Ausführlich demnächst a. a. O.

$a = \sum a_i / (1 + K_i/c)$ darstellen mit $a_1 = 0,42$; $K_1 = 0,0004$; $a_2 = 0,8$; $K_2 = 0,12$; $a_3 = 1,2$; $K_3 = 0,38$. Die Bindungsart 1 entspricht dem fest und stark selektiv gebundenen Säureanteil, der etwa $1/6$ der Maximalaufnahmefähigkeit entspricht und den steilen Anstieg der Isotherme bei geringer Konzentration bedingt.

R. LINDNER, Göteborg: Radiometrische Adsorptionsanalyse.

Die Adsorptionsanalyse unter Verwendung radioaktiver Atomarten wurde unabhängig voneinander 1942 in Deutschland (O. Hahn) und USA (Manhattan-Projekt) aufgegriffen.

In Deutschland galt es, die aus den Uranspaltprodukten anfallenden Isotope der Seltenen Erden zu trennen, wozu Aluminiumoxyd (nach Brockmann) zunächst zur Trennung der natürlichen radioaktiven Isotope angewandt wurde. Die erzielten Erfolge waren zufriedenstellend.

Bei Adsorptionsanalysen mit Radium kann es vorkommen, daß die Zerfallsprodukte durch radioaktiven Rückstoß (α -Strahlung) in das Adsorptionsmittel hineingeschossen werden, so daß z. B. Radon nicht mehr desorbiert werden kann.

Es gelang, praktisch alle radioaktiven Seltenen Erden zu trennen, selbst wenn zur Identifizierung kurzlebiger Isotope die Trennung in 15–30 min beendet sein mußte. Verschiedene neue Gesichtspunkte wurden bearbeitet, als das Jahr 1945 diesen Arbeiten ein Ende setzte.

Über die Versuche in USA ist ein ausführlicher Bericht bekannt. Als Adsorptionsmittel wurden vor allem Kunstharsadsorbentien verwendet. Durch Automatisierung und Erhöhung des Elementareffektes gelang es, die Seltenen Erden auch kilogrammweise rein darzustellen.

Vortr. berichtet sodann über einige Untersuchungen über den Adsorptionsmechanismus, bei denen die Anwendung radioaktiver Indikatoren wertvoll war.

G. SCHMID, Stuttgart: Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme (nach Vers. von H. Schwarz).

Feinporige Kapillarsysteme (Ultrafilter, physiologische Membranen, Austauschadsorber usw.), deren Porenradius unter 50 μ liegt, wurden hinsichtlich ihres elektroosmotischen Verhaltens bisher immer nach dem Muster der grobporigen Diaphragmen mit Hilfe der Helmholtz-Smoluchowskischen Gleichungen behandelt, obgleich die wesentlichste Voraussetzung, daß die Helmholtzsche Doppelschicht klein ist gegen den Kapillarenradius, in ihnen nicht mehr erfüllt ist.

Vortr. führt aus, daß man bei diesen feinporigen Systemen der Wirklichkeit wesentlich besser gerecht wird, wenn man die von den Wandladungen angezogenen Gegenladungen über den ganzen Porenquerschnitt gleichmäßig verteilt denkt. Die Helmholtzsche Umrechnung von der Wandladung auf das Wandladungspotential (ζ -Potential) wird dann überflüssig, und man kommt in viel einfacherer Rechnung zu etwas anderen Formeln der Elektroosmose, die an Stelle des ζ -Potentials die Festionenkonzentration A, das ist die Zahl der Wandladungen auf die Volumeneinheit der Porenflüssigkeit bezogen, enthalten. Den Rechnungen liegt eine Anwendung des Donnan-Gleichgewichtes zugrunde, wie sie bei der Berechnung der Dialysepotentialen von Teorell sowie K. H. Meyer und Sievers eingeführt worden ist.

Vortr. zeigt, daß man mit dieser Vorstellung auch die Erhöhung der Leitfähigkeit der Porenflüssigkeit gegenüber der Außenflüssigkeit ohne Schwierigkeiten erklären und die Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration berechnen kann, so daß es also gelingt, eine einheitliche Elektrochemie der feinporigen Kapillarsysteme aufzustellen, die mit einer einzigen, frei wählbaren Membrankonstanten (A) Dialysepotential, Diffusionserscheinungen, Leitfähigkeit, Oberflächenleitfähigkeit, Strömungspotential und Elektroosmose zu berechnen gestattet.

Die Brauchbarkeit der Formeln wird an Messungen der Elektroosmose von Manegold und Solf sowie an eigenen Messungen der Dialysepotentiale, Leitfähigkeit und Strömungspotentiale von Kolloidummembranen verschiedener Porengröße und Wandladung erläutert. Die Übereinstimmungen sind nicht immer quantitativ, doch wird der Charakter der Konzentrationsabhängigkeit immer richtig getroffen. Ebenso wird der Einfluß der Porengröße bei der Elektroosmose, zum Unterschied von der Helmholtz-Smoluchowskischen Theorie, richtig getroffen.

S. MENNENÖH, Düsseldorf: Messungen des Druckkoeffizienten der elektrolytischen Leitfähigkeit an anomalen Mischkristallen der Silberhalogenide.

Die elektrolytische Leitfähigkeit in Ionenkrystallen ist eine Funktion des Druckes⁸⁾. Nach der Theorie der molekularen Fehlordnung⁹⁾, welche die Erscheinung der elektrolytischen Leitung und Diffusion in Krystallen erklärt, ist zu erwarten, daß der Druckkoeffizient der Leitfähigkeit beim Übergang vom reinen Salz zum anomalen Mischkrystall absinken muß. Tatsächlich konnte ein solches Verhalten bei den Systemen $\text{AgCl} \cdot \text{AgCl} + \text{PbCl}_2$ und $\text{AgBr} \cdot \text{AgBr} + \text{PbBr}_2$ nachgewiesen werden. Wegen der Kleinheit der zu erwartenden Effekte wurden Drücke bis zu 300 Atm angewendet und große Sorgfalt auf Temperaturkonstanz gelegt. Eine Regelung der Heizspannung von Hand und Dämpfung der Temperaturschwankungen durch einen schweren Aluminiumblockofen gestatteten es, den Temperaturgang unter $0,25^\circ$ pro halbe Stunde zu halten. Unter diesen Umständen erfolgte der Temperaturausgleich innerhalb der Bombe genügend rasch. Die Widerstandsmessung wurde mit einer Schleifdrahtmeßbrücke mit Zusatzwiderständen ausgeführt, so daß bequem eine rel. Meßgenauigkeit von 10^{-4} erreicht werden konnte. Die Proben wurden durch Einschmelzen in einem Tiegel aus Jenaer Glas hergestellt, in den

die Platin-Elektroden hineinragten. Zur Messung mußte der Tiegel zerstören werden, da durch die Wirkung einseitigen Druckes starke Anisotropieeffekte aufraten. Als Drucküberträger diente Stickstoff. Insgesamt betrug die relative Genauigkeit der Widerstandsmessung wenige 10^{-4} . Die Ergebnisse für Silberchlorid-Mischkristalle s. u. Entsprechend den Erwartungen fällt der Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit $-1/\kappa \frac{\partial \kappa}{\partial p}$ mit zunehmendem Blei-Gehalt ab. (Temperaturintervall 256–313°).

Mol% PbCl_2	0	0,12	0,24	0,42
$(-1/\kappa \frac{\partial \kappa}{\partial p}) \cdot 10^4$	3,0	1,7	1,4	1,3

Bei den Silberbromid-Mischkristallen liegen die Verhältnisse komplizierter. Der Druckkoeffizient fällt mit höheren Blei-Zusätzen ab, durchläuft aber vorher ein Maximum. Eine Deutung allein auf Grund der einfachen Wagnerschen Näherungen unter Voraussetzung der Gültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes ist nicht mehr möglich.

Mol% PbBr_2	0	0,12	0,36	0,5
$(-1/\kappa \frac{\partial \kappa}{\partial p}) \cdot 10^4$	3,4	3,7	2,8	2,7

(Gemessen bei 243°).

H. LANG, Mannheim-Waldhof: Das Siedeverhalten von Dreistoffgemischen.

Die Änderung des Rückstandes bzw. des Destillates im Verlaufe der Rektifikation eines Dreistoffsystems ohne Mischungslücke läßt sich durch die Rektifikationslinien bzw. Destillatlinien darstellen. Diese werden in Zusammenhang gebracht mit den analogen Linien, die man bei der einfachen Destillation zeichnen kann. So ist es möglich, vorliegende Rektifikationsuntersuchungen an komplizierten Dreistoffsystmen zu deuten und unter einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen.

A. MÜNSTER, Mannheim-Waldhof: Orientierungseffekte in binären flüssigen Gemischen.

Niedrigmolekulare flüssige Gemische zeigen bei höheren Konzentrationen fast durchweg mehr oder weniger starke Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösung. Diese Abweichungen werden gewöhnlich qualitativ durch die Begriffe Assoziation und Solvation erklärt. Man kann nun ein Modell konstruieren, das lediglich diese Effekte berücksichtigt (sog. streng reguläre Lösung), und dieses nach den Methoden der statistischen Thermodynamik durchrechnen. Dabei zeigt sich, daß sich auf diesem Wege zwar verschiedene Eigenschaften der Lösungen (Mischungswärme, Freie Energie der Mischung, Entmischung, azeotroper Punkt) wenigstens qualitativ wiedergeben lassen, daß aber hinsichtlich der Entropieeffekte prinzipielle Widersprüche zur Erfahrung auftreten. Diese Diskrepanzen verschwinden, wenn man die gegenseitige Orientierung der Moleküle berücksichtigt. Es werden zwei Grenzfälle näher diskutiert:

a) 1-2-Kopplung. Die Moleküle des Lösungsmittels haben im reinen Stoff praktisch freie Rotation und werden durch die gelösten Moleküle orientiert. Dieser Fall ist näherungsweise in dem System Chloroform-Aceton realisiert.

b) 2-2-Kopplung. Im reinen Lösungsmittel liegt kooperative Orientierung vor, die durch die gelösten Moleküle gestört wird. Dies entspricht den Verhältnissen in dem System Benzol-Cyclohexan.

Die statistische Durchrechnung der beiden erwähnten Fälle führt zu Formeln, die alle thermodynamischen Eigenschaften der genannten Systeme richtig wiedergeben. Durch Einsetzen plausibler Werte für die Parameter wird auch quantitativ befriedigende Übereinstimmung erzielt.

G. DICKEL, München: Der Wirkungsgrad bei der Trennung durch Thermo- und Druck-Diffusion.

Wird ein Trennverfahren dazu benutzt, kleine Mengen an Isotopen herzustellen, so wird man in erster Linie danach trachten, eine optimale Trennschärfe zu erzielen. Will man hingegen ein Verfahren zur Herstellung von größeren Mengen benutzen, so muß man berücksichtigen, daß die Trennschärfe eine Funktion der Entnahmegeschwindigkeit ist und mit größer werdender Entnahme absinkt. In diesem Fall wird man nach der optimalen Leistung fragen. Als Maß dafür soll der thermodynamische Wirkungsgrad gewählt werden, der durch das Verhältnis der tatsächlich erzielten Trennarbeit zu der dabei aufgewandten Energie definiert ist. Im allgemeinsten Falle kann derselbe mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Zustände berechnet werden. Ein bes. einfacher Fall ist die Entmischung im Temperatur- oder Schwerkraftfeld. Es läßt sich zeigen, daß in diesen Fällen der Wirkungsgrad eine einfache Funktion eines Apparate-Parameters ist und daß derselbe über ein ausgesprochenes Maximum läuft. Dieser Maximalwert muß also zur Erzielung eines günstigen Wirkungsgrades innegehalten werden. Eine ähnliche, wenn auch etwas kompliziertere Maximalbedingung erhält man auch im Falle eines Multiplikationsverfahrens, wie z. B. des Trennrohrverfahrens.

R. HAASE, Marburg/Lahn: Die Thermodiffusion vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse.

Nach einer Einleitung werden die Transportgleichungen für die Kopplung von Diffusion und Wärmeleitung in beliebigen binären flüssigen oder gasförmigen Gemischen aufgestellt und für den allgemeinen Fall diskutiert. Die bisherigen Untersuchungen, soweit sie ins Einzelne gehen,

⁸⁾ W. Jost u. G. Nehlep, Z. phys. Chem. (B) 34, 348 [1936].

⁹⁾ W. Schottky u. C. Wagner, Z. phys. Chem. (B) 11, 163 [1922].

betreffen nur ideale Gase (*Meixner*) oder schwach reale Gase (*Waldmann*). Es ergeben sich als allgem. Gleichungen:

$$\text{Diffusionsstrom } \vec{J}_1 = -\vec{J}_2 = -D_p \text{ grad } P - \frac{D}{V} \left(\text{grad } x_1 - \alpha x_1 x_2 \frac{\text{grad } T}{T} \right) \quad (1)$$

$$\text{Energiestrom } \vec{W} = \beta V \frac{D_p}{D} \text{ grad } P + \beta \text{ grad } x_1 \quad (2)$$

mit

$$D_p = D \frac{x_2 (M_2 V_1 - M_1 V_2)}{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} p, T}$$

Hierin ist P der Druck, V das Molvolumen, x_i der Molenbruch der Komponente i , T die abs. Temp., M_i die Molmasse der Komponente i , V_i das partielle Molvolumen und μ_i das chemische Potential der Komponente i . D_p ist der Druckdiffusionskoeffizient, D der Diffusionskoeffizient, α der Thermodiffusionsfaktor und λ die Wärmeleitfähigkeit. Aus diesen Gleichungen ist deutlich die Aufspaltung des Diffusions- und Energiestromes in drei Anteile zu erkennen, die durch die Gradienten des Druckes, der Konzentration und der Temperatur hervorgerufen werden. Hieraus folgen wieder die Diffusionsgleichung und Wärmeleitungsgleichung (für $\text{grad } P = 0$):

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial x_1}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad } x_1 \right) = \text{div} \left[\frac{D}{V} \left(\text{grad } x_1 - \alpha x_1 x_2 \frac{\text{grad } T}{T} \right) \right] \quad (3)$$

$$\frac{C_P}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad } T \right) - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, x_1} \frac{\partial P}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{ grad } T - \beta \text{ grad } x_1) \\ - \frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial H_1}{\partial x_1} \right)_{P, T} \vec{J}_1 \cdot \text{grad } x_1 + (C_{P_2} - C_{P_1}) \vec{J}_1 \cdot \text{grad } T \quad (4)$$

$$\text{In (2) u. (4) ist der Diffusionsthermokoeffizient: } \beta = \frac{x_1}{V} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P, T} \cdot D \alpha \quad (5)$$

\vec{u} ist die mittlere (molekulare) Geschwindigkeit, C_P die Molwärme der Mischung, C_{P_i} die partielle Molwärme der Komponente i und H_i die partielle molare Enthalpie. Den Hauptanteil des Diffusions-thermoefektes liefern von den vier Termen der rechten Seite in Gl. (4) das zweite und dritte Glied. Bei idealen Gasen gehen (3) und (4) in die aus der kinetischen Theorie bekannten Gleichungen über. Thermodiffusionsfaktor α und Diffusionsthermokoeffizient β , deren allgem. Zusammenhang durch (5) gegeben ist, haben stets gleiches Vorzeichen. Außerdem ergeben sich die Ungleichungen:

$$D > 0, \lambda > 0, \alpha < \frac{\lambda T V}{D x_1^2 x_2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P, T}}$$

Für den Wirkungsgrad η eines Thermoefekts bei beliebigen binären Gemischen wird folgende Beziehung gefunden:

$$\eta \leq \frac{D k_T^2}{4 x_2 V \lambda T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P, T} \quad (k_T = \alpha x_1 x_2)$$

Auf die Beschreibung der Beckerschen Versuche über die Druckabhängigkeit des Thermoefekts durch einen Ansatz, der durch die phänomenologischen Beziehungen nahegelegt wird und der einen wesentlichen Teil der Druckabhängigkeit aus der Zustandsgleichung zu berechnen gestattet, wird hingewiesen. Beim Diffusionsthermokoeffizienten in Gasen ist auch bei niedrigen Drucken dieser Effekt neben anderen Korrekturgliedern zu berücksichtigen.

R. LINDNER, Göteborg: Radioaktive Indikatoren bei der Untersuchung von Pulverreaktionen.

Man kann zwischen Phasengrenzreaktionen und Diffusionsreaktionen unterscheiden. Als radioaktive Methode zur Untersuchung der Phasengrenzen, d. h. ganz allgemein der Oberflächen fester Körper und ihrer Veränderungen, ist die Emaniermethode von O. Hahn zu nennen.

Als experimenteller Ausgang für den Diffusionsvorgang können z. B. die sehr dünnen radioaktiven Schichten dienen, die im Laufe eines Versuches in einen Probekörper hinein diffundieren. Die Diffusionskonstante ergibt sich aus der Abnahme der an der Stirnseite gemessenen Radioaktivität. Derartige dünne Schichten werden zweckmäßig durch Kondensation der im Vakuum verdampften aktiven Substanz erhalten, wozu eine spezielle Apparatur entwickelt wurde. Ferner wurde eine „Kontaktmethode“ entwickelt, bei der der Übergang der radioaktiven Substanz durch Diffusion von einer aktiven auf eine inaktive Tablette verfolgt wird. Zahlreiche technisch und wissenschaftlich bedeutsame Reaktionen (Silicatbildung, Spinellbildung, „Platzwechselreaktion“) können so erfolgreich bearbeitet werden.

Am 20. Mai 1950

R. MECKE, Freiburg: Ultrarotspektroskopie und Molekelstruktur.

Es wird ein allgem. Überblick über die Methoden der spektroskopischen Konstitutionsbestimmungen sowie die Vorteile und Nachteile der Ultrarot- und Ramanspektroskopie gegeben. Die Strukturuntersuchung der Isomeren des Hexachloreyclohexans wird als Beispiel einer spektroskopischen Strukturbestimmung geschildert. Die Eigenschaften und der Nachweis der verschiedenen CH-Bindungen gesättigter und ungesättigter Molekeln (Cyclooctatetraen) und der spektroskopische Nachweis der Wechselwirkungskräfte werden dargelegt und neuere Ergebnisse der Wasserstoffbrückenbindung mitgeteilt.

H. W. THOMPSON, Oxford: Neuere Ergebnisse der molekularen Strukturerforschung.

Die wichtigsten neueren Anwendungen der spektroskopischen Strukturerforschung in der Chemie wurden erläutert. Infolge der raschen Entwicklung der experimentellen Messungsmethoden sind neue Spektrometer von größerem Auflösungsvermögen mit automatischer Registrierung gebaut worden. Mit einem Gitterspektrometer, in welchem als Empfänger die neue lichtleitende Schichtzelle von Bleitellurid gebraucht wird, ist die Rotationseinstruktur einiger Schwingungsbanden der kleineren Moleküle aufgelöst worden. Die bedeutendsten Anwendungen bei großen Molekülen sind 1) die qualitative und quantitative Analyse, 2) die Bestimmung der Molekelstruktur mit Hilfe der charakteristischen Gruppenfrequenzen. Als Beispiel wurden die Stereoisomerie des Hexachlorocyclohexans, der Aminosäuren und anderer Gemische von biochemischem Interesse besprochen. Der Begriff der charakteristischen Schwingungsbanden wurde erklärt. Diese Zuordnungsregeln wurden auf verschiedene Probleme angewandt, z. B. Polymere, Harze und Polyamide. In diesem Zusammenhang ist die Wasserstoff-Brücke höchst bedeutend.

Ultrarote Messungen des festen Zustandes wurden beschrieben. Neue Gruppenfrequenzen wurden mitgeteilt. Oft verändert sich das Spektrum beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand oder bei einem Umwandlungsprozeß. Wasser und D_2O wurden auf Eignung als Lösungsmittel geprüft. Besonders wichtig sind die Versuche mit polarisierter Strahlung¹⁰⁾. Die Krystallstrukturen einiger Substanzen sind bestimmt worden und mit den aus Röntgen-Strahlung erhaltenen Ergebnissen verglichen. Mit dieser Methode ist die Struktur der α - und β -Formen der Polyamide untersucht worden; Bindungsrichtungen konnten festgelegt werden.

Ein Spiegelmikroskop wurde beschrieben, mit welchem man das Spektrum von ganz kleinen Teilchen (bis 10^{-7} g) oder von Fasern messen kann. Es wurden ferner einige Intensitätsmessungen beschrieben, aus denen die polaren Eigenschaften von Bindungen erschlossen werden können.

A. KASTLER, Paris: Äußere Schwingungen der Atomkomplexe und deren Untersuchung durch Ramanspektroskopie.

Krystalle mit Atomkomplexen (komplexe Ionen wie CO_3^{2-} , oder organische Moleküle) ergeben im Ramanspektrum Niederfrequenzlinien, die bei Verflüssigung oder Lösung des Krystals verschwinden. Diese Linien gehören zu sog. „äußeren“ Schwingungen, bei denen die Atomkomplexe als ganzes im Krystallgitter gegeneinander schwingen. Durch sorgfältige Untersuchung der Polarisation dieser Ramanlinien im Monokrystall konnten mehrere dieser Linien als Torsionschwingungen charakterisiert werden. Wenn die Krystallzelle mehrere Moleküle oder Komplexe enthält, tritt eine Koppelung der Schwingungen ein, die zur Aufspaltung der Linien in mehrere Komponenten führt. Als Beispiele werden der Naphthalinkrystall, Benzolkristall und der Kalkspat erläutert.

J. GOUBEAU, Göttingen: Die Bedeutung der charakteristischen Schwingungen in der Raman-Spektroskopie.

Als „charakteristisch“ werden Schwingungen bezeichnet¹¹⁾, wenn bestimmte Atomgruppen in Molekülen Schwingungen ausführen, die kaum mit den übrigen Schwingungen der Molekel koppeln und deshalb in ihren Frequenzen nur wenig durch den übrigen Molekelpart beeinflußt werden. Solche Schwingungen treten auf

- 1) bei abweichenden Massen einzelner Atome
- 2) bei abweichenden Bindekräften einzelner Bindungen
- 3) bei bes. Atomgruppierungen.

Zahlreiche Beispiele der Kohlenstoffchemie haben gelehrt, daß die Abweichungen in den Massen ungefähr 100% nach oben und 50% nach unten betragen müssen, damit charakteristische Schwingungen auftreten. Ähnliches konnte auch in der Silicium-Chemie festgestellt werden. Bei den Bindekräften haben theoretische Berechnungen ergeben, daß Unterschiede von 25% und mehr genügen, damit Schwingungen auftreten, bei denen bestimmte Einzelbindungen weitgehend allein beansprucht werden. Für Mehrfachbindungen ist dies schon lange bekannt. Es konnte aber auch für $1/2$ -fach Bindungen in Nitro- und Nitrosamin-Verbindungen nachgewiesen werden. Sogar in Alkoholen ergeben sich noch Anhaltspunkte, daß sich die C-OH-Schwingung wie eine charakteristische verhält. Als Beispiele für besondere Atomgruppierungen lassen sich die verschiedenen Ringsysteme angeben. Aber auch für die Alkylgruppen können charakteristische Schwingungen beobachtet werden, unterschiedlich nach Kettenlänge und Verzweigungsgrad.

Von großer Bedeutung nun ist die Tatsache, daß sich die Spektren komplizierter Moleküle zerlegen lassen, zum mindesten in erster Näherung in die charakteristischen Schwingungen der einzelnen Molekelparteien. Umgekehrt lassen sich die Spektren auch nach einem entsprechenden Baukastenprinzip zusammensetzen. Damit besteht die Möglichkeit, die Spektren unbekannter Moleküle mit einer Genauigkeit von 80–90% innerhalb einer Fehlergrenze von ± 10 cm⁻¹ vorauszusagen, bzw. aus dem bekannten Spektrum auf die unbekannte Struktur zu schließen. Da dies zur Zeit der einzige Weg zur Ausdeutung der Spektren größerer Moleküle darstellt, so kommt diesem Verfahren große Bedeutung bei der Lösung analytischer und struktureller Probleme der organischen und anorganischen Chemie zu.

¹⁰⁾ Vgl. dazu diese Ztschr. 60, 25, 80 [1948].

¹¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 87 [1947].

W. SIEBERT, Mannheim-Waldhof: *Neuzzeitliche Geräte zur Ultral-Spektroskopie, ihre Konstruktionsprinzipien und einige Anwendungen.*

Einleitend werden eine kurze Beschreibung eines registrierenden UR-Spektrographen und des UR-Absorptionsschreibers (Uras)¹²⁾ als wichtigster UR-Geräte sowie deren Anwendungen vorgetragen. Lehrer hat 1937 einen ersten registrierenden Spektrographen, 1942 dann einen neuen Registrierspektrographen beschrieben, der jedoch bereits 1939 fertiggestellt wurde. Bei Beschreibung der Geräte werden die allgem. Prinzipien, wie direkt registrierende Aufzeichnung, lineare Wellenlängenteilung, Wechsellichtverfahren, automatische Spaltweitenverstellung, Doppelstrahlprinzip, erläutert, die bei modernen Geräten angewendet und weiterentwickelt wurden. Ebenso werden Aufbau und Wirkungsweise des Uras beschrieben, bei dem durch Verwendung eines abgeschlossenen Gasvolumens als Strahlungsempfänger unter gleichzeitiger Anwendung von Differenz- und Wechsellichtverfahren eine selektive quant. Bestimmung der verschiedensten Gase und Dämpfe auch in Gemischen ermöglicht wird, mit Empfindlichkeiten bis zu 10^{-4} Vol.-%.

Beispiele für die Anwendung des Spektrographen: für gasförmige Proben die quant. Bestimmung von Normal- und Isobutan sowie von α - und β -Butylen; für Flüssigkörper Untersuchungen an Ketonen; für feste Körper die Bestimmung der γ -Komponente von Hexachlorethylen, die Verzweigung bei Butadienpolymerisaten und ein Identitätsnachweis von natürlichen und synthetischen Lignin-Proben. Beim Uras werden die Hauptanwendungsbereiche erörtert: in Industrie und Technik Aufgaben der Sicherheit und Überwachung (CO, sonstige giftige und explosive Gase), automatische Kontrolle von Reaktionsvorgängen; im Bergbau Schlagwetterschutz (CH_4), Untersuchungen bei Grubenbränden (CO), Ausgasungsforschung; ferner neuere Anwendungen in Botanik und Biologie (Assimilation und Atmung), Medizin und Physiologie (CO-Bestimmung im Blut und in der Atemluft, CO_2 -Hautatmung).

W. MAIER, Freiburg i. Br.: *Mikrowellenspektren und Molekellstruktur.*

Mikrowellenspektroskopie ist Spektroskopie in dem an den ultravioletten Spektralbereich angrenzenden Bereich der elektrischen mm- und cm-Wellen. Sie ist bis heute nahezu ein Monopol der amerikanischen Physiker geblieben; fast alle Arbeiten erscheinen in der *Physical Review*, ein kleinerer Teil im *J. Chem. Physics*. Mit der sie auszeichnenden hohen Genauigkeit erfaßt die Mikrowellenspektroskopie den Wellenlängenbereich unterhalb etwa $\lambda = 3 \text{ cm}$ bis herab zu $\lambda = 2 \text{ mm}$. In diesem Spektralbereich liegt eine Fülle von Rotationslinien zahlreicher Moleküle, deren Frequenzen mit einer Genauigkeit von $\pm 10^{-6}$ bis 10^{-7} gemessen werden können. Man erhält daraus die Trägheitsmomente mit einer nur durch den Fehler des Wirkungsquantums h bedingten Absolutgenauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Aus den Trägheitsmomenten erhält man die Kernabstände mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001 \text{ \AA}$, bzw. $\pm 0,005 \text{ \AA}$, je nachdem, ob es möglich war, das Trägheitsmoment der Gleichgewichtskonfiguration extrapolatorisch zu bestimmen oder nicht: Vollständige Strukturanalysen sind bisher bei FCl , FBr , JCl , N_2O , OCS , OCSe , HCN , CICN , JCN , $\text{HC} \equiv \text{CCl}$, CICH_3 , CISiH_3 , BrSiH_3 , ClGeH_3 und SO_2 erzielt worden, unvollständige bei PF_3 , AsF_3 , FCH_3 , BrCH_3 , JCH_3 , HCF_3 , HCCl_3 , ClCF_3 , HOD , $\text{H}_2\text{C} = \text{CF}_2$, $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCl}$, HNCS , CH_3NCS , $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \text{CH}_2$, CH_3OH und CH_3NH ¹³⁾. Bemerkenswert ist die

verhältnismäßig große Zahl von Strukturbestimmungen an asymmetrischen Kreisen und die Genauigkeit der Kernabstände, die um mehr als eine Größenordnung über der von Elektronenbeugungswerten liegt. Das extrem hohe Auflösungsvermögen der Mikrowellenspektrographen erlaubt ferner die Untersuchung des *Stark-Effekts* der Rotationslinien, dessen Bedeutung einerseits darin liegt, daß er speziell bei den asymmetrischen Kreisen ein ganz entscheidendes Hilfsmittel für die Zuordnung von Linien darstellt. Außerdem erlaubt er die Bestimmung molekularer Dipolmomente mit einer so hohen relativen Genauigkeit, daß die den verschiedenen Schwingungszuständen einer Moleköl zukommenden Dipolmomente eindeutig unterschieden werden können. Die Absolutgenauigkeit der μ -Werte beträgt $\pm 1\%$. Bisher untersuchte Substanzen: FCl , FBr , N_2O , OCS , OCSe , HCN , CICN , $\text{HC} \equiv \text{CCl}$, PF_3 , AsF_3 , CICH_3 , BrCH_3 , JCH_3 , FSiH_3 , CISiH_3 , ClGeH_3 , CH_3CF_3 , BH_3CO , CH_2CF_2 , HCHO , HNCS und CH_3OH ¹³⁾.

Ebenso wie beim *Stark-Effekt* ist auch die Untersuchung der Hyperfeinstruktur der Rotationslinien erstmalig durch die extrem hohe Leistungsfähigkeit der Mikrowellenspektrographen möglich geworden. Ihre Analyse liefert in erster Linie Daten über die die Hyperfeinstruktur verursachenden Atomkerne, außerdem aber auch Aufschlüsse über den Bau der Atomhülle in der Umgebung des betreffenden Kerns, deren Studium für Fragen der chemischen Bindung von Bedeutung zu werden verspricht. Untersuchungen der Intensität und Linienbreite der Mikrowellenabsorptionslinien geben wertvolle Aufschlüsse über zwischenmolekulare Wechselwirkungen.

H. LUTHER, Braunschweig: *Analyse und Strukturaufklärung von Naphthalin-Derivaten mit ungesättigten Substituenten durch ihre Raman- und Ultrarotspektren.*

Die Molekelschwingungsspektren 1-substituierter Naphthaline zeigen gegenüber denen der 2-Derivate charakteristische Unterschiede, auf Grund deren sie qualitativ und quantitativ einwandfrei nebeneinander

¹²⁾ Vgl. *Angew. Chem. B.* 19, 2 [1947].

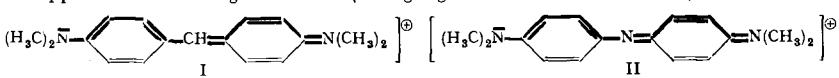
¹³⁾ Zusammenfassung bis Ende 1949 vorliegender Ergebnisse demnächst in Band 24 der „Ergebnisse der exakten Naturwiss.“.

bestimmt werden können. Die eingehende Untersuchung der Doppelbindungs frequenzen des 1- und 2-substituierten Ringsystems einerseits und der olefinischen, cycloolefinischen sowie aromatischen Substituenten andererseits erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindungen, das Vorliegen sterischer Hinderungen und die verschiedene Wechselwirkung zwischen Stammkörper und ungesättigtem Substituenten in 1- oder 2-Stellung, die mit der chemischen Reaktionsfähigkeit der untersuchten Substanzen in Parallele zu setzen sind.

H. KUHN, Basel: *Lichtabsorption von Farbstoffen mit gestörtlem und verzweigtem Elektronengas.*

Lage und Intensität der Absorptionsbanden von Farbstoffen vom Typus der symmetrischen Cyanine können ermittelt werden unter Zugrundelegung der Modellvorstellung eines der Polymethinkette entlang sich erstreckenden π -Elektronengases¹⁴⁾. In der Mehrzahl der übrigen Farbstoffe besitzt das π -Elektronengas eine komplizierter gestaltete, verzweigte Ladungswolke¹⁵⁾. Zudem zeigt sich, daß das Elektronengas in vielen Fällen unter dem Einfluß des Molekölgerüsts in charakteristischer Weise gestört wird. Bei Polyenen und Farbstoffen vom Typus der unsymmetrischen Polymethine tritt eine erste Art von Störung auf, welche vor kurzem näher untersucht worden ist¹⁶⁾.

Eine andere hier im Vordergrund stehende Art von Störung des Elektronengases wird dadurch hervorgerufen, daß in einer Polymethinkette eine $-\text{CH}=$ -Gruppe durch ein Heteroatom ersetzt wird, daß also beispielsweise in *Michlers Hydrolblau I* an Stelle der mittleren CH -Gruppe ein N-Atom eingeführt wird (Übergang zu *Bindschedlers Grün II*).

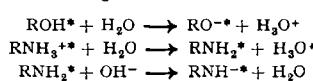


Die auf Grund des Elektronengasmodells durchgeführte theoretische Betrachtung zeigt, daß im Falle eines Farbstoffs vom Typus der symmetrischen Polymethine beim Ersatz der in der Kettenmitte sich befindenden CH -Gruppe durch ein N-Atom ganz allgemein eine Verschiebung um etwa 1000 \AA nach längeren Wellen eintritt, wenn die Zahl j der Doppelbindungen, welche in einer Grenzstruktur entlang der mesomeren Polymethinkette auftreten, ungerade ist. Dagegen wird eine Verschiebung ebenfalls um etwa 1000 \AA nach kürzeren Wellen erwartet, wenn j eine gerade Zahl ist. Dieses Verhalten wird an der Erfahrung bestätigt, und zwar im Falle einer Reihe von Farbstoffen vom Typus der Cyanine, Oxanole, Indamine, Oxazine, Thiazine usw. Im oben erwähnten Beispiel ist $j = 5$ und das Absorptionsmaximum verschiebt sich beim Übergang von *Michlers Hydrolblau I* (Maximum bei 6100 \AA) zu *Bindschedlers Grün II* (Maximum bei 7100 \AA) erwartungsgemäß um etwa 1000 \AA nach längeren Wellen.

Eine analoge, ebenfalls durch das Vorhandensein von Stickstoff-Atomen hervorgebrachte Störung treffen wir im ringförmig geschlossenen Elektronengas von *Bacteriochlorophyll* an. Das Elektronengasmodell läßt hier drei Bänder erwarten, und zwar eine erste Bande bei etwa 4500 \AA (mit Oszillatorenstärke $f = 1,0$), eine zweite Bande bei etwa 6000 \AA (mit Oszillatorenstärke $f = 0,6$) und eine dritte Bande bei etwa 8000 \AA (mit Oszillatorenstärke $f = 1,3$). Tatsächlich zeigt nun *Bacteriochlorophyll* drei kräftige Bänder, welche in bezug auf Lage und Intensität mit den theoretischen Erwartungen ungefähr übereinstimmen; die Maxima liegen in Methanolösung bei 4000 \AA , 6050 \AA und 7700 \AA ¹⁷⁾.

T. FÖRSTER, Göttingen: *Die p_H -Abhängigkeit der Fluorescenz von Naphthalin-Derivaten.*

Die Unabhängigkeit der Umschläge von Fluorescenz- und Absorptionspektren beim Durchlaufen der p_H -Skala in wässriger Lösung¹⁸⁾ ist bei Erregung durch hinreichend kurzwelliges Licht auch an Naphthalolen, Naphthylaminen und deren Sulfonaten festzustellen. Die dabei beobachteten Erscheinungen lassen sich durch eine während der Anregungsdauer der Moleküle stattfindende Einstellung elektrolytischer Dissoziationsgleichgewichte erklären, die von denjenigen der unangeregten Moleküle wesentlich abweichen. Unterschiede im Verhalten der einzelnen Stoffe ergeben sich durch mehr oder weniger vollständige Einstellung jener Gleichgewichte. Von eigentlichen photochemischen Reaktionen unterscheiden sich die beobachteten Umwandlungen durch die Aufrechterhaltung der Elektronenanregungszustände der absorbierenden Moleküle. Als Elementarprozesse der elektrolytischen Dissoziation sind Protonenübergänge von den angeregten Molekülen zu Molekülen des Lösungsmittels oder darin gelösten Ionen anzunehmen, wie z. B.



(angeregte Moleküle sind durch einen Stern bezeichnet).

Die zuletzt angeführte Reaktion wird zur Erklärung des in alkalischer Lösung stattfindenden Fluorescenzumschlags der aromatischen Amine und ihrer Sulfonate angenommen. In Übereinstimmung mit dieser Deutung unterbleibt der Umschlag bei Dimethylierung der Amino-Gruppe.

¹⁴⁾ H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* 31, 1441 [1948]; *J. Chem. Phys.* 16, 840 [1948]; 17, 1198 [1949].

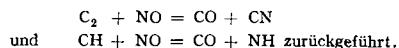
¹⁵⁾ Über die quantenmechanische Behandlung einiger einfacher Farbstoffe mit verzweigtem Elektronengas s. H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* 32, 2247 [1949].

¹⁶⁾ H. Kuhn, *Chimia* 2, 11 [1948]; *Z. Elektrochemie* 53, 165 [1949].

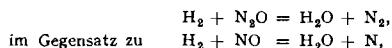
¹⁷⁾ C. S. French, *J. Gen. Physiol.* 21, 71 [1937].

¹⁸⁾ Vgl. *Z. Elektrochem.* 54, 42 [1950] sowie diese *Ztschr.* 61, 301, 325 [1949].

In einer Untersuchung mit Rößler²⁰⁾ war gefunden, daß beim Übergang von O₂ auf NO als Verbrennungspartner von Kohlenwasserstoffen die sonst sehr intensiven C₂-Banden unter den angewandten Aufnahmeverhältnissen verschwinden und die CH-Banden geschwächt werden, während CO- und gewisse NH-Banden neu auftreten. Das Verschwinden beziehungsweise die Abschwächung der Banden werden auf eine geringe stationäre Konzentration dieser Radikale infolge schneller Umsetzung nach den Elementarreaktionen



Im Gegensatz zu NO zeigen die Flammenspektren von N₂O-Flammen nur wenige Veränderungen gegenüber O₂-Flammen. Das unterschiedliche Verhalten von N₂O und NO als Verbrennungspartner von Kohlenwasserstoffen wird darauf zurückgeführt, daß in N₂O der Stickstoff in dimerer Form vorgebildet ist, wodurch in einem elementaren Schritt die Bildung von N₂ möglich ist, z. B.



eine Reaktion, die nur langsam ablaufen kann.

Es war früher vermutet worden, daß für die Persistenz der CH-Banden in O₂-Flammen die Verschiedenheit der Multiplizitäten der Terme des CH und des O₂ verantwortlich sei; im Gegensatz hierzu wird angenommen, daß die geringe Tendenz des O₂, zum Unterschied vom S₂, zur Öffnung der Doppelbindung bei der Bildung des für die Reaktion erforderlichen Übergangszustandes Ursache für die geringe Umsetzung des C₂ und CH mit O₂ sei.

H. FRIZ, Göttingen: Adsorption von Wasserstoff und anderen Gasen an Wolframsulfid.

Zur Untersuchung des Hydriermechanismus an WS₂ wurde zunächst die Wasserstoff-Adsorption an verschiedenen Präparaten untersucht. Isobaren und Messungen bei sprunghaft gesteigerter Temperatur lassen Adsorption an zwei verschiedenen Zentrenarten erkennen: von 20–450° C und von 200° C an aufwärts.

Der elektrische Widerstand von Preßstäbchen aus WS₂ ist stark von der Temperatur und von adsorbiertem Wasserstoff abhängig. Man kann aus Messungen des elektrischen Widerstandes unter verschiedenen Bedingungen schließen, daß die erste Zentrenart einer atomaren Oberflächenadsorption, die zweite einer Lösung im Schichtgitter des WS₂ entspricht. Äthylen zeigt ein ähnliches Verhalten.

F. ENDER, Heidelberg: Nicht-stationäre Vorgänge in Phasengrenzflächen.

Um über den zeitlichen und räumlichen Aufbau und Abbau der Mikrofelder in der Umgebung eines Ions genauere Aussagen machen zu können, wurde ein neues Verfahren geschaffen. Hierbei wird mit elektrischen Doppelschichten gearbeitet, die aus zwei verschieden schwer entladbaren Ionenarten bestehen; die zeitliche Änderung der Ladungsverteilung beim Herausnehmen der leichter abscheidbaren Ionen wird messend verfolgt. Als bemerkenswertestes Ergebnis derartiger Messungen wurde gefunden, daß ein Durchgriff des Elektrodenpotentials durch die Raumladungen der elektrischen Doppelschicht auftritt, der sich von der Struktur und der Veränderung der Mikrofelder abhängig erweist. Er verursacht das Entstehen „polarographischer Maxima“.

Grundsätzlich Neues läßt sich hieraus für den charakteristischen Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurven von Tropfelektroden folgern: Im Reststromgebiet ist die Polarisationsspannung gleich der Klemmenspannung (E_k). Nach Überschreiten der Zersetzungsspannung (E_z) bleibt die Polarisationsspannung (E_p) zunächst auf dem Wert der Zersetzungsspannung stehen; es bildet sich demgemäß ein Potentialgefälle von der Größe E_k–E_z im Elektrodenzwischenraum aus, so daß der Depolarisator nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch Überführung zur Elektrode strömen muß. Als Folge der Solvatation der Ladungsträger treten dabei hydrodynamische Strömungen im Elektrolyten auf. Bei weiterer Steigerung von E_k wird die elektrische Doppelschicht an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt trotz der Strömungen in der Elektrodenoberfläche schließlich stabil, E_p wächst (nahezu) sprunghaft auf den Momentanwert von E_k an, die Überführungsorgänge brechen ab, die hydrodynamischen Strömungen verschwinden, das Diffusionsstromgebiet ist erreicht.

Die verschiedenen bislang postulierten Hilfsannahmen, die das Entstehen von Stromdichte-Maxima an Tropfelektroden plausibel machen sollten, sind damit überflüssig geworden. Eine quantitative Theorie der neuen Erkenntnisse wird in Heft 6/1950 der Z. Elektrochem. gegeben.

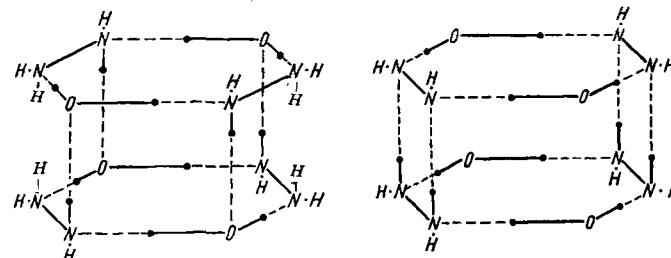
G. BRIEGLEB und W. STROHMEIER, Würzburg: Über Hydrazinhydrate im Gaszustand.

Dampfdichtemessungen ergaben, daß – entgegen gewissen Literaturangaben – sorgfältig getrocknetes Hydrazin (Hz) im Gaszustand nicht assoziiert. Dagegen zeigen Gemische von Hz und Wasser (W) im Gaszustand in einem bestimmten, relativ eng begrenzten Temperatur- und Druckgebiet starke Assoziation und zwar wurde zwischen 20° und 60° unterhalb des jeweiligen Sättigungldruckes des flüssigen Hz-Hydrates

¹⁹⁾ Vgl. Naturwiss. 36, 374 [1949].

²⁰⁾ H. Behrens u. F. Rößler, ebenda 36, 218 [1949].

(1:1) im Druckbereich von ca. 1 bis 50 Torr gemessen. Eine genaue Analyse der bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gemessenen Dampfdichten der Gemische von Hz und W ergab, daß sich zunächst Hydrate der Zusammensetzung Hz₂W₂ bilden. Daß sich keine Zweiermoleküle und keine Assoziate ungerader Zähligkeiten (z. B. Hz₂W, Hz₂W₃ usw.) bilden, läßt vermuten, daß sich keine Ketten, sondern Ringe bilden: also zunächst ein Sechsring, in welchem zwei W und zwei Hz durch insgesamt vier Wasserstoff-Brückenbindungen zusammengehalten werden. Für diese Vorstellung spricht auch die Bildungswärme eines solchen Ringes, die zu 40 kcal gemessen wurde; somit kommen auf eine Wasserstoffbrückenbindung O–H···N 10 kcal. Das ist ein Betrag, der nach den bisherigen Erfahrungen mit einer Wasserstoffbrücke durchaus vereinbar ist, hingegen würde bei Annahme einer Kette ein zu hoher Betrag, nämlich 13 kcal sich ergeben. Die Ringbildung ist dadurch möglich, daß Wasser sowohl als Hydrazin nach zwei Raumrichtungen hin Wasserstoffbrücken bilden kann. Die (Hz₂W₂)-Ringe lagern sich bei höheren Drucken, insbes. bei tiefen Temperaturen mit Wasserstoffbrückenbindungen zu höheren Assoziaten (Hz₂W₂)₂, (Hz₂W₂)₃ usw. zusammen.



Die Bindungsenergie zwischen zwei solchen Ringsystemen beträgt 27 kcal, so daß auf eine Wasserstoffbrückenbindung N–H···O der Betrag von etwa 7 kcal käme²¹⁾.

Weitere physikalisch chemische Untersuchungen an weiteren ähnlichen Systemen sind im Gange.

O. KRATKY, Graz: Die Ultraviolett-Absorption bei Faserproteinen.

Bei den im Arbeitskreis des Vortr., insbes. von E. Schauenstein, durchgeführten Untersuchungen²²⁾ wird von der Scheibeschen Methode²³⁾ der Anwendung polarisierten UV-Lichtes zur Bestimmung der räumlichen Lage der Chromophore Gebrauch gemacht, wie sie bei den Eiweißstoffen erstmalig von Butenandt, Scheibe, Friedrich-Freksa und Hartwig²⁴⁾ angewendet wurde. Einen gedanklichen Leitfaden bildeten andererseits die Überlegungen von K. Wirtz²⁵⁾ über den Zusammenhang des Eintretens von Wasserstoffbrücken zwischen Polypeptidketten und ihrem Übergang in die Enolform.

Der Vergleich des Spektrums von verschiedenen Faser-Eiweißstoffen (Seidenfibrin, Actomyosin, Kollagen) mit dem Lösungsspektrum des Gemisches der entsprechenden Aminosäuren (Modellspektrum) ergab eine zusätzliche Absorption der Eiweißstoffe mit einem Maximum bei etwa 3900 bis 4000 mm⁻¹ (d. i. λ = 2500 bis 2560 Å), die entweder im Naturzustand schon vorhanden ist oder aber erzwungen werden kann, und zwar vor allem durch pH-Erhöhung bis ins schwach alkalische Gebiet, sowie durch mechanische Deformation.

Es läßt sich überzeugend zeigen, daß die Zusatzbande auf den C=N-Chromophor zurückzuführen ist, wie er in der tautomeren Enolform der Peptidkette auftritt. Wesentlich scheint die Feststellung, daß die Umlagerung nur in hochmolekularen Systemen (durchaus im Sinne von Wirtz) erfolgt und die Fähigkeit dazu weitgehend verschwindet, sowie man fermentativ abbaut (z. B. mit Pankreatin bei Actomyosin oder mit saurem Pepsin bei Kollagen).

Seidenfibrin stimmt in der gallertigen Form, in der es in der Spindrüse vorkommt, mit seinem Modellspektrum vollkommen überein. Durch künstliches Dehnen und Walzen, aber auch durch den natürlichen Spinnvorgang, entsteht mehr oder weniger stark die Zusatzabsorption, und zwar mit einer unter etwa 45° schräglagerten Vzugsrichtung der Absorption. Die Umlwandlung in die Enolform erfolgt zonenweise, ähnlich wie die Bildung einer neuen Phase, wie das Polarisationsmikroskop überzeugend erkennen läßt. (Starke Änderung der Doppelbrechung.) Behandlung mit 0,5proz. Natronlauge macht die Umladung quantitativ und führt gleichzeitig zum Auftreten von scharfen Reflexen am Äquator²⁶⁾, die auf die Ausbildung einer Periode von 45 Å

²¹⁾ Der Unterschied der Bind. En. der Wasserstoffbrückenbindungen O–H···N und N–H···O scheint plausibel vom Standpunkt der verschiedenen Protonenaffinitäten von N einerseits und O[–] andererseits. Vgl. dazu das über P. A. und Wasserstoffbrückenbindungen Gesagte bei G. Briegleb, in „Zwischenmolekulare Kräfte“ herausgegeben von H. Friedrich-Freksa, B. Rajewsky u. M. Schön, Verlag Braunschweig.

²²⁾ O. Kratky, E. Schauenstein u. E. Treiber, Mh. Chem. 78, 174 [1948]; E. Schauenstein, J. Fixl u. O. Kratky, ebenda 80, 143 [1949]; J. Fixl, O. Kratky u. E. Schauenstein, ebenda 80, 439 [1949]; E. Schauenstein, Z. Naturforsch. 4b, 252 [1949]; E. Bürgermeister u. E. Schauenstein, Mh. Chem. 80, 310 [1949]; E. Schauenstein u. E. Treiber, J. makrom. Chem. 4, 91 [1949]; 4, 316 [1950]; J. Polymer. Science 5, 145 [1950].

²³⁾ G. Scheibe, St. Hartwig u. L. Müller, Z. Elektrochem. 49, 372 [1943].

²⁴⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 274, 276 [1942].

²⁵⁾ K. Wirtz, Z. Naturforsch. 2b, 94, 314 [1947]; 3b, 131 [1948].

²⁶⁾ O. Kratky, E. Schauenstein u. A. Sekora, Nature 165, 319, 527 [1950].

in der Seitenkettenrichtung zurückzuführen sind. Die wichtigste Seitenkette, der Benzolring des Tyrosins, wird dabei ausgerichtet durch Drehung seiner Ebene gegen die Faserrichtung zu, wie am Auftreten einer bevorzugten Absorption bei 3300 bis 3700 mm^{-1} in dieser Richtung erkennbar ist.

Besonders aufschlußreich ist das Verhalten von Kollagen, bei dem, obwohl es keinen Aminosäure-Chromophor in nennenswerten Mengen enthält, beim Übergang von $\text{pH} = 1$ zu $\text{pH} = 12$ zunehmend der Zusatzchromophor auftritt. Die bevorzugte Absorption fällt mit der Faserrichtung zusammen, in Übereinstimmung mit der mittleren Lage der C-N-Valenz nach dem Astbury'schen Modell.

Es wurde vorgeschlagen, die charakteristische Gruppe $-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{C}=\text{N}}{\text{C}}}-$ als Peptenol-Gruppe zu bezeichnen und die charakteristische Bande bei 4000 mm^{-1} demgemäß als Peptenol-Absorption.

W. BRÖTZ, Oberhausen-Holten: Sorptionsvorgänge zwischen Kohlensäure und Wasser.

Um die Absorptions- und Desorptionsvorgänge zwischen Kohlensäure und Wasser genauer zu prüfen, wurden Versuche mit einem senkrecht stehenden Glasrohr durchgeführt an dessen innerer Wandung Wasser bzw. kohlensäure-haltiges Wasser herunterließ. Der Gasstrom wurde von unten nach oben geführt. Es zeigte sich, daß die pro Flächen- und Zeiteinheit absorbierte bzw. desorbierte Gasmenge innerhalb weiter Grenzen proportional der Differenz zwischen dem Kohlensäuredruck im Gasraum und dem Gleichgewichtsdruck über der Lösung ist. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Gasgeschwindigkeit, dagegen abhängig von der Reynoldsschen Zahl des Wasserfilms. Man kann 3

Gebiete in bezug auf Abhängigkeit von der Reynoldsschen Zahl der Flüssigkeit unterscheiden und zwar sind bei niedrigen Reynoldsschen Zahlen (< 200) Absorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit proportional der 0,35. Potenz der Reynoldsschen Zahl. Hier ist, bezogen auf das Partialdruckgefälle die Desorptionsgeschwindigkeit merklich kleiner als die Absorptionsgeschwindigkeit. Bei mittlereren Reynoldsschen Zahlen (200–500) sind die Absorptions- und Desorptionsgeschwindigkeits-Konstanten gleich und steigen proportional der 0,8. Potenz der Reynoldsschen Zahl. Bei noch höherer Strömungsgeschwindigkeit wird die Abhängigkeit wieder kleiner (wie in dem Gebiet kleiner Reynoldsscher Zahlen). Die Versuchsergebnisse können wiedergegeben werden durch die theoretisch ableitbare Formel:

$$N = \frac{F \cdot H \cdot \Delta p}{\frac{1}{k \cdot L} + \frac{\delta}{K' \cdot D} \cdot \frac{\tanh \delta \sqrt{\frac{k}{D}}}{\delta \sqrt{\frac{k}{D}}}}$$

N = absorbierte Menge, F = Austauschfläche, k = Konstante der Zerfalls- bzw. Bildungsgeschwindigkeit von H_2CO_3 , D = Diffusionskoeffizient, δ = Grenzfilmdicke, L = Wasserfilmdicke, Δp = Partialdruckdifferenz, H = Konstante des Henry'schen Gesetzes, K' = Verhältnis von dem im Gleichgewicht befindlichen CO_2 zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$.

Nach den Versuchen beträgt die Bildungsgeschwindigkeits-Konstante von H_2CO_3 bei 20°C 0,32 sec^{-1} . Die Zerfallsgeschwindigkeits-Konstante bei 20°C 0,59, die Aktivierungsenergie der Bildungsreaktion 4,2 kcal/Mol, die Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion 5,8 kcal/Mol und die Bildungswärme 1,6 kcal/Mol.

R. [VB 196]

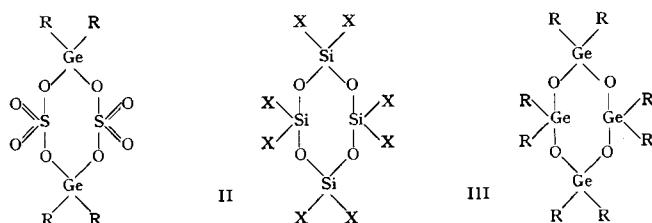
Rundschau

Americium-VI-Verbindungen wurden von L. B. Asprey und Mitarbeitern erhalten. Am-III-salze lassen sich mit Persulfat oxydieren. Dabei schlägt die Farbe von der roten (Abs. Max. 514 und $811 \mu\text{m}$) des dreiwertigen Americiums in die tiefgelbe ($991-992 \mu\text{m}$) des 6-wertigen um; das 5-wertige ist orange, Max. 514 und $714 \mu\text{m}$. Mit Natriumacetat kryallisiert $\text{NaAmO}_2\text{Ac}_3$ in Tetraedern, isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Urans und Plutoniums, aus. Fluoride fällen, im Gegensatz zum 3-wertigen Metall, keinen unlöslichen Niederschlag. Am-VI-salze lassen sich mit Ketonen extrahieren, sie geben Chelate. Am-V-Salze disproportionieren in perchlorat-saurer Lösung bei Zusatz von Schwefelsäure in Am^{3+} - und Am^{6+} -Verbindungen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 72, 1425/26 [1950]). — J. (924)

Molekельverbindungen von Argon, Krypton und Xenon mit Hydrochinon werden von H. M. Powell durch Erhitzen wäßriger Hydrochinon-Lösungen mit den Gasen unter Drucken von 14–90 Atü erhalten. Sie bilden farblose Krystalle der Zusammensetzung $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 0,8 Ar, $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 0,74 Kr, $3 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 0,88 Xe. An der Luft sind sie einige Tage haltbar, beim Auflösen geben sie die Gase ab. Die Bildung der Mol.-Verbindungen hat eine bestimmte Größe und Form der Gasmoleküle zur Voraussetzung. (J. Chem. Soc. 1950, 298, 300, 468). — Ma. (960)

Zur Darstellung von Diäthyl-germanium-Verbindungen gibt E. G. Rochow ein sehr einfaches Verfahren, ausgehend von Germanium-Metall, an. Bisher wurden diese Substanzen über die Zinkalkyle mit Germanium-tetrachlorid und nachfolgende Grignardierung gewonnen. Das jetzige Verfahren lehnt sich an die Darstellung der analogen Silicium-Verbindungen an, die vom gleichen Forscher ausgearbeitet wurde. Ein langer Strom von Äthylchlorid (150 ml/min) wird über eine Germanium-Kupfermischung oder Legierung 6:1 bei ca. 317° geleitet. Binnen 16 h werden aus 186 g Germanium 687 g Alkylgermanium-chlorid-Gemisch erhalten und aus diesem durch fraktionierte Destillation 95 g Äthylgermanium-trichlorid ($K_p 140,0^\circ$), 240 g Diäthyl-germanium-dichlorid ($K_p 172,8^\circ$) und etwas Triäthyl-germanium-chlorid. Es wurden also 82% des Germaniums umgesetzt. Die Alkyl-germanium-halogenide werden von Wasser schwer hydrolysiert. Die Hydrolysen-Produkte sind wasserlöslich und nicht wasserabstoßend, wie die analogen Silicone. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 198 [1950]). — J. (907)

Bis-(triäthylgermanium)oxyd und 95 proz. Schwefelsäure reagieren bei 25° nach H. H. Anderson rasch. Dabei entsteht Bis-(triäthylgermanium)sulfat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{SO}_4$, $F_p -4^\circ$; $K_p_{300\text{mm}} 135^\circ$, mischbar mit CCl_4 , CS_2 , Benzol. Polymeres Di-äthylgermanium-oxyd $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}]_n$ ergibt mit 100 proz. H_2SO_4 dimeres Di-äthylgermanium-sulfat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}]_2$.



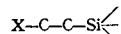
$\text{GeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $F_p 116^\circ$, schwerlöslich in Benzol. Für diese Verbindung wird die 8-gliedrige Ringformel (I) angenommen, die in Analogie zu dem tetrameren Dichlorsiloxan (II) und den Alkyl-germanium-oxyden (III) steht.

Verbindungen der Formel (III) werden pharmazeutisch wegen ihrer Wirkung auf die blutbildenden Organe und technisch als Entschäumer von Dieselölen verwendet. (J. Amer. Chem. Soc. 72, 194/96 [1950]). — J. (906)

Das Karl-Fischer-Reagens dient zur Bestimmung von Wasser. Es ist eine Lösung von Jod, Schwefeldioxyd und Pyridin im molaren Verhältnis 1:3:10 in Methanol, so daß 3–4 mg Wasser von einem ml des Reagens titriert werden. Allerdings sind Lösungen mit geringeren Jod-Konzentrationen, z. B. so, daß 1 ml 1–2 mg Wasser entsprechen, beständiger. Trotzdem muß die Lösung mindestens wöchentlich neu eingestellt werden. Zur Titration eignet sich besonders ein Verfahren mit getrenntem Reagens: Eine Lösung von Pyridin und SO_2 in Methanol wird zu der Probe gegeben und mit einer Lösung von Jod in Methanol visuell oder elektrometrisch mit dem „dead-stop-endpoint“ titriert. Bei gefärbten Lösungen ist diese Methode die einzige anwendbare, da der Endpunkt visuell sowieso etwas schwer festzustellen ist und der Ungeübte meist untertitriert. Als Schmiermittel der notwendigerweise gut eingeschliffenen Bürettehähne eignet sich am besten das aus dem Reagens von selbst entstehende Pyridinium-jodid. Die Karl-Fischer-Reaktion ist nahezu spezifisch und kann bei allen analytischen Problemen, die mit Wasserverbrauch oder -abspaltung einhergehen, angewandt werden. Solche sind z. B. in der organischen Chemie Veresterung und Verseifung, Carbonsäuren und -Anhydride, Carbonylverbindungen, Amine, Nitrile oder Dialkyl-peroxyde. Im allgem. wird kein Unterschied zwischen freiem und Hydratationswasser gemacht. Störend wirken Metallsalze, aktive Aldehyde und Ketone, sowie Diacyl-Peroxyde, Mercaptane und Vitamin C, letzteres bes. bei lebensmittelchemischen Untersuchungen. (Nach versch. Arbb. aus Analyt. Chemistry u. Ind. Engng. Chem. 1949/50). — J. (901)

Polydimethylsilan stellt Ch. A. Burkhard her durch Erhitzen von Dimethyl-dichlorsilan in Benzol-Lösung mit Natrium im Autoklaven bei $100-200^\circ$. Als Hauptprodukt entsteht ein unlösliches weißes Pulver $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$ mit $n = \sim 55$ (Molekulargewichtsbest. in siedendem Biphenyl); in geringeren Mengen entsteht das aus Benzol umkristallisierbare Hexamere mit Ringstruktur. Es sublimiert bei ca. 100° und siedet bei 2 mm bei 170° . Es besitzt einen Umwandlungspunkt der Krystallstruktur bei 74° . (J. Amer. Chem. Soc. 71, 963/64 [1949]). — J. (783)

Eine neue Synthese des Cyclopropan-Ringes geben L. H. Sommer und Mitarb. an. Halogen in β - oder γ -Stellung zu einem Trialkylsilan-Rest wird sehr leicht abgespalten. Während aber β -Halogenäthyl-trialkylsilane der allgem. Formel



bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali besonders mit katalytischen Mengen AlCl_3 unter Spaltung der Si-C-Bindung analog der Dehydrohalogenierung ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben, wird aus γ -Halogenalkyl-silicium-Verbindungen Cyclopropan gebildet:

