

dieser Dampfwolken hängen von der Struktur der Elektrodenoberfläche ab. Zu beachten sind die Energieverluste dieser Dampfwolken durch Kühlung an den Flächen der Gegenelektroden und am umgebenden Gas. Es kommt eigentlich nur auf die gesamte im Funken selbst umgesetzte Energie und auf die Zeittdauer an, in der diese Energie verbraucht wird, die Hüllkurve des Entladungsstroms.

Für die Abfunkkurven gilt ein Flächengesetz: Bei gleichmäßiger Bearbeitung der Elektrodenoberfläche ist der zeitliche Verlauf dieser Kurven proportional zur Größe der Elektrodenfläche. Entscheidend ist die statistische Verteilung der Funken einschläge über die gesamte Elektrodenoberfläche. Sie kann durch die „natürliche Elektrodenform“, die sich unter der Einwirkung der Funkenentladungen als stabile Form herstellt, beschrieben werden. Der mit einem lichtelektrisch registrierenden Spektralphotometer (Spectro Leetour Automatique der CAMECA) aufgenommene Abfunkkurvenverlauf ergab eine unerwartet hohe Reproduzierbarkeit. Charakteristische Extremwerte konnten nach Versuchen von Rosendahl dem ersten Auftreten von Schmelzperlen in der Narbenstruktur der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden. Die Materialverdampfung während des Abfunkens wurde zu verschiedenen Zeitspannen durch den Niederschlag, der sich auf einem Auffänger bildete, gemessen, und es ergab sich eine Korrelation mit den Intensitätsschwankungen im Spektrum. Die Schlickenschicht, die sich unter dem Einfluß der Entladungen an der Elektrodenoberfläche bildet, ist offenbar vom stärksten Einfluß auf die Materialverdampfung. Dies bestätigt auch die Beobachtung, daß die Temperatur des Elektrodenkörpers wesentlich für den Wert des Intensitätsverhältnisses ist. Wurde die Temperatur des Elektrodenkörpers durch temperierte Elektrodenhalter von 20 °C auf 90 °C geändert, so ergaben sich systematische Verschiebungen des Intensitätsverhältnisses der Analysenlinien um etwa 15 %, die nur auf Änderungen der Oberflächenstruktur zurückgeführt werden können. Für die Abhängigkeit der Materialverdampfung von den elektrischen Daten der Funkenentladung zeigten Untersuchungen von Bunge an reinem Zink einen sehr merkwürdigen Sachverhalt. Im Bereich der Entladungsparameter von 1000 Amp bis 4 Amp Spitzenstromstärken und mit gesamten Ladungsmengen von  $1/10$  bis  $10^{-5}$  Coulomb, ergab sich, daß pro Coulomb  $5,5 \cdot 10^{-5}$  g Zink verdampft wurden, unabhängig von der Zeittdauer der einzelnen Funken und der sehr verschiedenen Ausbildung der Ansatzstellen der Funken auf der Metallocberfläche. Es wurden als Sonderbeobachtung Abfunkkurven mit periodischen regelmäßigen Schwankungen gezeigt, die an Kupfer-Legierungen mit 2 % Beryllium auftraten und verschwanden, sobald in Sauerstoff-freier Atmosphäre abgefunkt wurde. Ähnliches konnte bei Aluminium-Legierungen in Abhängigkeit von Stickstoff festgestellt werden. Es liegt ein theoretischer Erklärungsversuch von Eckert (Bonn) vor, der berechnet hat, daß sich bei einem schichtweisen Abbau zweier Komponenten mit verschiedener Ablösewahrscheinlichkeit ähnliche Kurven ergeben müßten. [VB 772]

#### 4. Hanauer UV-Tagung

am 18. Januar 1956

Aus den Vorträgen:

G. SCHEIBE, München: Über den spektroskopischen Nachweis von angeregten Zuständen bei photochemischen Reaktionen.

Angeregte Zustände sind stehende Wellen (stationäre Zustände) von Materiewellen in Atomen oder Molekülen. Zu den angeregten Elektronenzuständen kann man auch die Dissoziation in Ion und Elektron bei Atomen oder auch bei Ionen zählen, ferner solche, bei denen der angeregte Zustand nicht mehr stabil ist und der Zusammenhalt der angeregten Moleköl nicht mehr gewährleistet ist. (Dissoziation der Halogenmoleküle). Ein spektroskopischer Nachweis dieser beiden angeregten Zustände ist im allgemeinen dadurch möglich, daß das Absorptionsspektrum in einem echten Kontinuum besteht.

In erster Näherung läßt sich die Lebensdauer eines angeregten Zustandes aus der Extinktionshöhe der Absorptionsbande ablesen. Sie ist etwa umgekehrt proportional dem Integral über die Absorptionsbande. Daraus folgt, daß die Lebensdauer angeregter Zustände, etwa organischer Farbstoffe, in der Größenordnung  $10^{-9}$  sec liegt. Solche Farbstoffe sind nach Anregung durch Licht zu photochemischen Umsetzungen befähigt. Diese Umsetzungsfähigkeit von Farbstoffen gleicher Lichtechtheit ist außerordentlich verschieden. Die Gründe dafür sind noch ungeklärt.

Bei tiefer Temperatur kann im glasartig eingefrorenen Zustand ein langlebiger Zustand an Acridinfarbstoffen beobachtet werden, der Anlaß zu einem charakteristischen Phosphoreszenzspektrum gibt. Durch Einstrahlung in der normalen Absorptionsbande des

Acridinfarbstoffen kann der langlebige Zustand so stark angereichert werden, daß bis zu 70 % des Farbstoffes derart vorliegen. Dann gelingt es auch, dessen Absorptionsspektrum genauestens zu vermessen. Man findet zwei Bandengruppen, von denen die längewellige, bereits im IR liegende, durch außerordentlich schmale und intensive Banden gekennzeichnet ist. Die wesentliche Ursache der Langlebigkeit scheint eine durch die Entkoppelung von Bindeelektronen bedingte Veränderung der Kernkonfiguration zu sein. Die Acridinmoleköl wird vermutlich in der 1-10-Stellung dachförmig geknickt. In der glasartig eingefrorenen Lösung ist eine Rückkehr in den planaren Zustand mit einer erheblichen Aktivierungsenergie verbunden.

Stoffe mit niedrigeren Absorptionsbanden sollten bei Lichteinstrahlung in angeregte Zustände längerer Lebensdauer primär gelangen. Als Beispiel sei die Absorptionsbande der Carbonyl-Gruppe erwähnt. Ihre Höhe läßt eine Lebensdauer von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  sec erwarten. Die Messung der Abklingzeit ergibt aber sogar Werte von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  sec. Die Erklärung liegt darin, daß bei der Anregung eine völlige Änderung der Elektronenwolkenkonfiguration eintritt, daß also ein Übergangsverbot durch Symmetrieveränderung vorliegt.

Von G. O. Schenck wurden als Zwischenprodukte sog. phototrop isomere Diradikale angenommen. Beim Benzophenon, das durch Lichteinstrahlung quantitativ in Benzpinakon verwandelt werden kann, wurde mit F. Dörr dieser Zwischenzustand näher charakterisiert. Danach wird die  $\pi$ -Bindung der Carbonyl-Gruppe entkoppelt, so daß nur noch die  $\sigma$ -Bindung übrig bleibt. Am Kohlenstoff bleibt ein einsames  $\pi$ -Elektron zurück, das Anlaß zur Assoziation mit einem zweiten gleichartigen Radikal zum Benzpinakon gibt. Die Elektronenkonfiguration des Sauerstoffs ist stark elektronenäffin, so daß er sich aus der Umgebung z. B. einer Alkohol-Moleköl, ein Proton und ein Elektron holt und so in eine OH-Gruppe übergeht. Aus dem Alkohol entsteht entspr. ein Aldehyd. Daß der Vorgang tatsächlich so abläuft, konnte mit D. Brück dadurch gezeigt werden, daß eine einfache Beziehung zwischen dem Redoxpotential verschiedener Carbonyl-Verbindungen und der Lage der Absorptionsbande besteht.

#### H. PFLEIDERER, Westerland/Sylt: Neues UV-Meßgerät.

Es wurden einige photochemische Farbreaktionen der Triphenylmethan-Reihe auf ihre Brauchbarkeit zur UV-Messung geprüft. Untersuchungen über den Anstieg der Farbtiefe mit der Dosis ergeben für einen mittleren, 50 % der Farbtiefen-Amplitude umfassenden Bereich, lineare und parallele Gradationskurven. Die maximale Farbtiefe ist unabhängig von der Intensität der UV-Bestrahlungsstärke. Die Färbung gehorcht über mehrere Zehnerpotenzen dem  $1/t$ -Gesetz. Die UV-Strahlung einer Hg-Hochdrucklampe kann noch in Entfernung von über 70 m mit guter Genauigkeit gemessen werden.

Zur Prüfung der Frage, welche der Farbreaktionen sich für die Erfassung der Erythemwirksamkeit am besten eignet, sind Erythemversuche mit der Xenonlampe (Xe 900) im Gange. [VB 771]

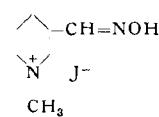
#### Polytechnic Institute of Brooklyn

Am 17. März 1956

Am 17. März 1956 wurde am Polytechnic Institute of Brooklyn ein Symposium abgehalten, das dem Andenken des am 3. Februar 1956 plötzlich verstorbenen Prof. Kurt G. Stern gewidmet war. Vorsitzer waren gemeinsam D. Rittenberg (Columbia University) und I. Fankuchen (Polytechnic Institute of Brooklyn).

D. NACHMANSON, New York: Entwicklung der Chemie der Nerventätigkeit.

Das Enzym Cholinesterase ist wesentlich für den Mechanismus der Übertragung von Nervimpulsen. Die sog. „Nervengase“ binden mit Cholinesterase Komplexe. Nervengase sind organische Phosphorsäure-ester, die mit Hilfe der Phosphat-Gruppe komplexbildend wirken können. Bei der systematischen Suche nach Substanzen, die Cholinesterase aus derartigen Komplexen reaktivieren können, wurde 2-Pyridinaldoxim-methyljodid hergestellt und als das bei weitem wirkungsvollste Gegenmittel gegen Nervengase gefunden.



Die Polymerisation von N-Carboxyaminosäureanhydriden (im speziellen Fall Anhydrid der  $\gamma$ -Benzyl-L-glutaminsäure) mit verschiedenen Startern (Hexylamin, Natriumhydroxyd und Natrium-methylalkoholat) wurde untersucht. Die Polymerisation mit Hexylamin liefert ein hochmolekulares Polymeres ( $\alpha$ -Form) und ein niedermolekulares ( $\beta$ -Form). Die beiden Formen können voneinander getrennt werden und zeigen charakteristische Unterschiede, speziell im Infrarotspektrum:  $\alpha$ -Form C=O-Absorption bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  (intramolekulare H-Bindungen),  $\beta$ -Form C=O-Absorption bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  (intermolekulare H-Bindungen). Die Polymerisation mit Natriummethylalkoholat liefert nur die hochmolekulare  $\alpha$ -Form.

C. O. BECKMAN, New York: *Die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentation und Diffusion.*

Es wurden Lösungen des Polyelektrolyten Carboxymethylcellulose untersucht. Drei Polymere wurden verwendet, deren Glucose-Carboxymethyl-Verhältnis 1,72, 7,52 und 36 betrug. Die Diffusionskonstanten dieser Polymeren in Wasser zeigen ein Maximum bei einer kritischen Konzentration, welches bei nicht-ionisierten Polymeren nicht auftritt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Auffaltung der Polyelektrolyt-Molekeln bei zunehmender Verdünnung und die dadurch bedingte Zunahme der Viscosität. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Sedimentation.

G. OSTER, New York: *Organisation in Biokolloiden.*

Elektronenmikroskopie und Kleinwinkelstreuung ergaben Strukturregelmäßigkeiten mit Periodenlängen von etwa  $100\text{ \AA}$  in biologischen Systemen. Diese Regelmäßigkeiten wurden z. B. an Tabakmosaikvirus beobachtet und auch in Tabakmosaikvirus-Lösungen (Lichtbeugungsmethode.) An Desoxyribonucleinsäure-Lösungen wurden ähnliche Strukturen durch Kleinwinkelstreuung nachgewiesen. Die charakteristische Periodenlänge ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Konzentration. Es wird vorgeschlagen die Strukturregelmäßigkeiten in vivo sowohl als in vitro durch elektrostatische Abstoßung und überlappende Ionenwolken zu erklären. [VB 773]

### GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim und Wuppertal-Elberfeld

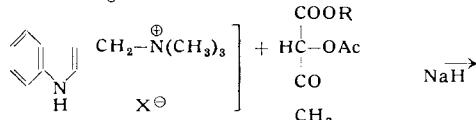
am 7. bzw. 14. März 1956

J. THESING, Darmstadt: *Alkylierungen mit Aminen und Ammoniumsalzen (Neue Synthesen mit Mannich-Basen).*

Die heterolytische Aufspaltung der kaum polaren CN-Bindung eines Amins unter Ausbildung eines alkylierenden Bruchstücks lässt sich wie folgt erleichtern:

1.) durch Ammoniumsalzbildung; 2.) Anbau elektronenanziehender Substituenten an den Stickstoff, welche die benachbarten NC-Bindungen zusätzlich polarisieren; 3.) Mesomeriestabilisierung der bei der Spaltung entstehenden Bruchstücke, und zwar sowohl des kationoiden (Carbenium-Ion)<sup>1)</sup> als auch des anionoiden Bruchstücks; 4.) Einbau der CN-Bindung in einen gespannten Ring (z. B. Dreiring).

Neue Alkylierungsreaktionen von nucleophilen Agentien mit Mannich-Basen und ihren quartären Salzen wurden besprochen<sup>2).</sup> Der Bakterienwuchsstoff  $\beta$ -Indolyl-milchsäure wurde mit G. Riedel in guter Ausbeute gewonnen:

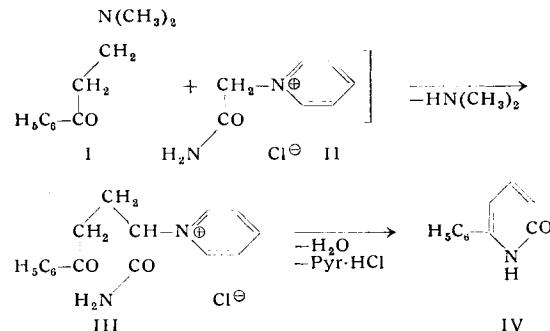


<sup>1)</sup> Vgl. H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

<sup>2)</sup> Bisher nur z. Tl. veröffentlicht; vgl. J. Thesing u. Mitarb., Chem. Ber. 87, 507, 692, 901, 1084 [1954]; 88, 1027, 1295 [1955]; 89, im Druck.



Mannich-Basen und ihre quartären Salze sind schon unter mildesten Bedingungen zur Alkylierung von N-Acalkyl-pyridinium-Salzen befähigt; z. B. erhält man nach Versuchen mit A. Müller aus  $\omega$ -Dimethylamino-propiophenon (I) und N-Acetamido-pyridinium-chlorid (II) das Salz III, das beim Erhitzen über den Fp Wasser und Pyridin-hydrochlorid zum 6-Phenyl-pyridon-(2) (IV) abspaltet.



Diese neuartige  $\alpha$ -Pyridon-Synthese ließ sich auch auf andere Mannich-Basen aus Ketonen übertragen. [VB 774]

### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 21. Januar 1956

G. SCHETTY, Basel: *Zusammenhänge zwischen Konstitution von Chrom-Komplexfarbstoffen und Ziehvermögen auf Wolle.*

Chrom-Komplexe von Sulfonsäuregruppen-haltigen Monoazofarbstoffen sind seit 1919 als Neolan- bzw. Palatinecht-Farbstoffe im Handel. Sie enthalten pro Farbstoff-Moleköl 1 Atom Chrom („1:1-Komplexe“) und müssen aus stark saurem Bade gefärbt werden. In schwach saurem oder neutralem Bade ziehen sie schlecht auf Wolle und ergeben schipprige (faserunegale, selektive) Färbungen. Obwohl eine gewisse Parallele zwischen Neutralziehgeschwindigkeit, Molekölgröße und unselektivem Färbevermögen besteht, wird das schipprig Färben beim Vergrößern der „1:1-Komplexmoleküle“ nicht behoben. „1:1-Komplexe“, deren Sulfonsäure-Gruppen in o- oder peri-Stellung zu einer metallisierten Oxy-Gruppe stehen, egalisieren und ziehen besser. Hier wird die Sulfonsäure-Gruppe durch Chelation weniger hydrophil. Als hydrophile Zentren wirken: Elektronenacceptoren, z. B. Metalle, zu Brückenbildung befähigte Wasserstoff-Atome (Bindung mit dem Wasser-Sauerstoff) und Elektronendonatoren, z. B. Sauerstoff in Sulfonyl-Resten (Bindung mit einem Wasser-Wasserstoffatom). Somit sind in den Sulfonsäuregruppen-haltigen „1:1-Komplexen“ das koordinativ ungesättigte Metall-Atom und die Sulfonsäure-Gruppen die wesentlichen Hydrationszentren, welche den besonderen färberischen Charakter dieser Farbstoffklasse bestimmen. In Monoazofarbstoffen, die über die Azo-Gruppe diecyclisch metallisierbar sind, also auf zwei Farbstoffmolekülen ein Chrom-Atom enthalten, ist das Metall-Atom koordinativ abgesättigt. Werden die Sulfonsäure-Gruppen eliminiert, so entstehen einbasische Säuren, die im Prinzip unselektiv färbende, neutralziehende Wollfarbstoffe sind, die jedoch, um genügend wasserlöslich zu werden, noch spezifische nicht-ionogene hydrophile Gruppen, wie Alkylsulfon- und Sulfamid-Gruppen benötigen. An Halbfärbezeiten wurde die Abhängigkeit der Neutralziehgeschwindigkeit und der Naßechtheit von der Molekulargröße und von der Natur und Stellung der Substituenten besprochen und gezeigt, wie die Ziehgeschwindigkeit auch mit der Länge des innerhalb des Farbstoffs bestehenden Resonanzsystems zusammenhängt. [VB 769]