

ob man in dieser Weise ein System aufbauen kann, das in Einklang steht mit der bestehenden Einteilung der Farben in dem OSTWALDSchen Farbenatlas. Vergleicht man zum Beispiel die in Tabelle 1 gegebenen Einteilungen mit den mittleren gemessenen λ -Werten für die OSTWALDSchen Täfelchen¹, dann findet man Unterschiede bis $\Delta N = 1,3$ (Einteilung A), $\Delta N = 2,0$ (B) und $\Delta N = 2,3$ (C). Durch Verschiebung des Anfangspunktes ($N = 1$) lassen sich die Werte für die Einteilungen B und C allerdings auf $\Delta N = 1,3$ und $\Delta N = 1,4$ zurückbringen, aber diese Beträge sind noch reichlich hoch: auf den 100teiligen Kreis bezogen bedeuten diese Unterschiede etwa sechs Farbtonnummern!

Zweitens könnte man die Begriffe möglichst logisch begründen, zum Beispiel Weiß-, Schwarz- und Farbgehalt nach den RICHTERSchen Formeln, Farbtonnummer nach Einteilung C und etwaige neue Auflagen des Farbenatlas mit dem neuen System in Übereinstimmung bringen. Diese Lösung würde in der Zukunft einen ganz befriedigenden Zustand schaffen, aber den Besitzern der alten Auflagen würden in dieser Weise nicht geholfen sein.

¹ M. RICHTER, Licht 13, 12 (1943).

Der dritte – und meines Erachtens der beste – Weg ist: völlig auf eine theoretische Begründung des Systems zu verzichten, die trichromatischen Kennzahlen der bestehenden Auflagen experimentell zu bestimmen und für einige wichtige Beleuchtungssorten zu publizieren und in zukünftigen Auflagen diese Zahlen auf den einzelnen Täfelchen neben den OSTWALDSchen Zahlen anzugeben.

Ähnliche Betrachtungen gelten natürlich auch für andere Farbsammlungen (MUNZELL, RIDGWAY usw.¹).

Summary

The foundations of the division of the colour circle according to OSTWALD and RICHTER² are subject to contradictions. A new division is calculated, based upon a limited formulation of the principle of inner symmetry. Finally different possibilities of connecting the OSTWALD numbers and the trichromatic coordinates are discussed.

¹ Neuere amerikanische Literatur: M. E. BOND und DOROTHY NICKERSON, J. opt. Soc. Am. 32, 109 (1942). Color order Systems, MUNSELL and OSTWALD. — D. B. JUDD, J. opt. Soc. Am. 34, 353 (1944). Symposium on Ostwald Color System. — C. E. FOSS, DOROTHY NICKERSON, W. C. GRANVILLE, J. opt. Soc. Am. 34, 381 (1944). Analysis of the Ostwald Color System. — W. C. GRANVILLE and E. JACOBSON, J. opt. Soc. Am. 34, 396 (1944). Colorimetric Specification of the Color Harmony Manual from spectrophotometric measurements.

² M. RICHTER, Licht 13, 12 (1943).

Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires Comunicazioni provvisorie - Preliminary reports

Für die vorläufigen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Per i comunicati provvisori è responsabile solo l'autore. — The Editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Mechanische Festigkeit als Elektroneneffekt

Die vorliegende Mitteilung bezieht einen Beitrag zu liefern zu dem wichtigen, aber noch ungelösten Problem des theoretischen Verständnisses der mechanischen Festigkeitseigenschaften der Metalle¹. Wir gehen dazu von den Erscheinungen an Metalllegierungen aus. Es ist seit langem bekannt, 1. daß die Härte eines Metalls bei Zumischung eines zweiten gewöhnlich zunimmt, 2. daß intermetallische Phasen besonders hart, ja spröde sind. Tatsache 1 wurde früher durch Aufrauhung der Gleitebenen infolge Einbaus zu großer oder zu kleiner Bausteine erklärt, Tatsache 2 entweder durch regelmäßige Verzahnung der Netzebenen infolge regelmäßiger Atomverteilung oder durch echte chemische Bindungen zwischen den Atomen benachbarter Netz(gleit)ebenen. Es ist einerseits unbefriedigend, daß die Härte von Mischkristallen auf dem entgegengesetzten Prinzip beruhen sollte als die von intermetallischen Phasen, andererseits sind heute zahl-

lose intermetallische Phasen mit statistischer Atomverteilung bekannt, die teilweise auch, wie die HUME-ROTHERY-Phasen, ausschließlich durch das Elektronengas zusammengehalten werden. Deshalb wird in der Buchliteratur über Festigkeitslehre¹ das Problem noch als ungelöst betrachtet.

Wir haben nun im unterzeichneten Laboratorium in den letzten Jahren systematische Untersuchungen über das *katalytische* Verhalten von HUME-ROTHERY-Legierungen² bei der Ameisensäuredehydrierung angestellt^{3,4}. Wir fanden dabei durchgängig einen Anstieg

¹ R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1936. — U. DEHLINGER, Chemische Physik der Metalle, Leipzig 1939. — F. HALLA, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1939. — A. KOCHENDÖRFER, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen, Berlin 1941.

² W. HUME-ROTHERY, The structure of metals and alloys, London 1936.

³ G.-M. SCHWAB und G. HOLZ, Z. anorg. Chem. 252, 205 (1944); Naturw. 31, 345 (1943).

⁴ G.-M. SCHWAB und A. KARATZAS, Z. Elektroch. 50, 204 (1944); Trans. Far. Soc. 1948 (im Druck).

¹ Siehe z. B. N. F. MORR und H. JONES, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford 1936.

der wahren Aktivierungsenergie mit der Konzentration des unedleren Partners innerhalb der α -Phasen (Mischkristalle) und, damit parallelgehend, eine starke Zunahme der Härte (näherungsweise beobachtet als Walzbrüchigkeit). Es wurde zunächst versucht, beide Erscheinungen durch eine Gitterauflockerung zu deuten, die einerseits die Energie der aktiven Zentren der Katalyse herabsetzen, andererseits die Kohäsion, wenigstens an Kerbstellen, unter die kritische Schubspannung des plastischen Gleitens erniedrigen würde. Dieser Versuch scheitert jedoch an den Erscheinungen bei den intermetallischen Phasen der HUME-ROTHERY-Systeme. Auch diese zeigen hohe Härten und hohe Aktivierungsenergien, obgleich aus der Literatur bekannt ist¹, daß ihre Härte nicht auf geringerer Kohäsion beruht, sondern auf der Unfähigkeit, Gleitflächen auszubilden. Insbesondere kann auch die Sonderstellung der deformiert kubisch-raumzentrierten γ -Phase, die ein scharfes Maximum der Aktivierungswärme aufweist, in dieser Weise nicht erfaßt werden.

Nun ist bekannt, daß das Auftreten der verschiedenen intermetallischen Phasen α , β , γ , ϵ , η in den HUME-ROTHERY-Systemen² an bestimmte Werte der «Elektronenkonzentration» EC gebunden ist. Ein Vergleich der von uns gemessenen Aktivierungsenergien, des elektrischen Widerstandes und der Härte als Funktionen der EC zeigt nun in allen Systemen, für die diese Größen bekannt sind, einen übereinstimmenden Verlauf (als Härten wurden BRINELLSche Kugeldruckhärten benutzt, die sich zwar, wie wohl alle technischen Festigkeitseigenschaften, nicht streng auf das undeformierte und unverfestigte Material beziehen, aber reiches Vergleichsmaterial bieten). Alle drei Größen steigen innerhalb der α -Phase mit der EC an, erreichen in der γ -Phase ein scharfes Maximum und fallen zu den ϵ - und η -Phasen hin wieder ab auf Werte in der Nähe desjenigen der gesättigten α -Phase. (Material für die Aktivierungsenergien siehe^{3,4}, für den Widerstand⁵, für die Härten⁶⁻¹².)

Für dieses Verhalten speziell des elektrischen Widerstandes wird die Deutung durch die *wellenmechanische Theorie der HUME-ROTHERYSchen Regel* (MOTT und JONES¹³) gegeben. Innerhalb der α -Phasen nimmt der

Widerstand mit dem Zuschlag zu, weil die Zahl der für die Hebung der Elektronen durch das elektrische Feld verfügbaren Energieniveaus abnimmt. Schließlich ist diese Zahl erschöpft, sobald die Impulssphäre der FERMI-Verteilung die Grenzen der ersten BRILLOUIN-Zone von innen berührt. Bei dieser höchsten EC ist die polyedrische Zone noch nicht ausgefüllt, aber die Elektronen können weiteren Impuls nur in bestimmten Richtungen aufnehmen. Das Gitter wird jetzt instabil und bei weiterem Zuschlag scheidet sich die γ -Phase aus. In dieser Phase ist aus kristallographischen Gründen die erste BRILLOUIN-Zone nahezu kugelförmig, und wird daher von der Impulssphäre nahezu ausgefüllt. Deshalb hat diese Phase einen maximalen Widerstand. In den Phasen ϵ und η reicht die Zonengestalt wieder stark von der Kugelform ab, die Impulssphären füllen die Zonen nicht aus, es können mehr Elektronen durch das Feld beschleunigt werden, und die Widerstände sind deshalb wieder geringer.

Wir haben früher schon gezeigt¹, daß dieselbe Theorie auch eine einleuchtende Erklärung für die Veränderlichkeit der Aktivierungsenergie bei der Dehydrierung gibt. Man muß sich dazu vorstellen, daß die thermische Aktivierung einen Eintritt von Valenzelektronen aus dem Substrat (Ameisensäure) in freie Niveaus des Metalls zu erzwingen hat. Es erscheint nun nach allem nur logisch, eine ähnliche Deutung auch für die dritte Vergleichsgröße, die Härte, zu versuchen und damit die Quelle des Gleitwiderstandes, die man bisher (siehe oben) immer in den ortsfesten Atomrumpfen suchte, nunmehr in dem Elektronengas zu lokalisieren. Damit würde erstmals der Härtezuwachs innerhalb der homogenen α -Phasen (Mischkristalle) auf denselben Mechanismus zurückgeführt sein wie die Härte der intermetallischen «Verbindungen». Der Gedankengang wäre etwa folgender:

Es wird allgemein angenommen², daß beim Gleitvorgang, d. h. bei Bildung und Fortpflanzung einer Gitterversetzung, bestimmte Atomabstände vorübergehend vergrößert oder verkleinert werden müssen. Eine Vergrößerung des Gitterabstandes in einem bestimmten Bereich bedeutet nun definitionsgemäß eine Verkleinerung der BRILLOUIN-Zone für diesen Bereich und eine Abnahme der Abstände eine Vergrößerung der Zone. Die letztere hat nur die Abstoßungs Kräfte zwischen den fast starren Atomrumpfen zu überwinden; aber die Zonenverkleinerung durch Vergrößerung der Abstände wird auf um so größeren Widerstand stoßen, je mehr die ursprüngliche Zone von den anwesenden Elektronen ausgefüllt ist. Man sieht leicht, daß diese Annahmen den gefundenen Parallelismus der kritischen Schubspannung und damit der Härte mit dem elektrischen Widerstand und der Aktivierungsenergie völlig verständlich machen.

Es dürfte aussichtsreich sein, auf Grund dieser Vorstellungen Modellrechnungen durchzuführen.

G.-M. SCHWAB

Piräus, Abt. f. anorg., physikalische und katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft «Nikolaos Kanellopoulos», Athen, den 27. Januar 1946.

Summary

The BRINELL hardness of HUME-ROTHERY alloys depends on their electron concentration in the same way

¹ G.-M. SCHWAB und A. KARATZAS, Z. Elektroch. 50, 204 (1944); Trans. Far. Soc. 1946 (im Druck).

² R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1936. — U. DEHLLINGER, Chemische Physik der Metalle, Leipzig 1939. — F. HALLA, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1939. — A. KOCHENDÖRFER, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen, Berlin 1941.

³ R. SCHWARZ und G. ELSTER, Z. anorg. Chem. 217, 289 (1934) (Cu—Ge).

⁴ N. F. MOTT und H. JONES, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford 1936.

⁵ N. KURNAKOW, G. URASOW und A. GRIGORJEW, Z. anorg. Chem. 125, 207 (1922) (Fe—Al).

⁶ G. TAMMANN und MANSURE, Z. anorg. Chem. 132, 65 (1923) (Cu—Hg).

⁷ W. FRÄNKEL und A. WOLF, Z. anorg. Chem. 189, 115 (1930) (Ag—Cd).

⁸ R. SCHWARZ und G. ELSTER, Z. anorg. Chem. 217, 289 (1934) (Cu—Ge).

⁹ N. F. MOTT und H. JONES, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford 1936.

as do catalytic activation energy and electric resistivity. A wave-mechanical theory of hardness, based on the more or less total completion of the BRILLOUIN-zones, is proposed.

Über den verschiedenen Einfluß fett- oder ölhaltiger Nahrung auf den Sterinengehalt der Nebenniere

Die in den letzten Jahren erkannte Zugehörigkeit der Sexual- und Nebennierenrindenhormone zu den Sterinen erhöht das Interesse für den Sterinstoffwechsel im allgemeinen und für den Sterinhaushalt einiger endokriner Drüsen im speziellen. Bereits vor der Isolierung der Rindenhormone wurde die Beteiligung der Nebenniere am Cholesterinstoffwechsel diskutiert und dieses Organ als eine zentrale Stelle der Bildung oder Speicherung des Körpercholesterins angesehen. Es war auch bekannt, daß bei Schädigungen toxischer, infektiöser Natur, sowie bei Hunger, Hitze-, Kälteeinwirkung und dergleichen die Nebenniere sehr bald einen größeren Teil ihres Cholesterin vorrates verliert. Dagegen sind die Umstände, welche zu einer Erhöhung des Sterin gehaltes der Nebenniere führen, noch wenig erforscht. Insbesondere ist das Ausgangsmaterial der Sterinbildung nicht abgeklärt. Sowohl Eiweiß, wie Fett und Kohlehydrat, aber auch niedermolekulare Stoffwechselzwischenprodukte mit 2 bis 3 C-Atomen wurden in Betracht gezogen¹.

In Versuchen an weißen Ratten konnte festgestellt werden, daß es auf diätetischem Wege möglich ist, eine Vermehrung der Nebennierensterine herbeizuführen. Unter den zahlreich benutzten Futtermischungen bewährte sich bis jetzt am besten die Ergänzung einer kohlehydratreichen Diät durch physiologische Mengen pflanzlicher Öle. Ein Ersatz des Öls durch gleiche Mengen Fett ergab viel niedrigere Sterinwerte in der Ratten Nebenniere.

a) Durchschnittlicher Cholesteringehalt der beiden Nebennieren bei Verfütterung ölhaltiger Nahrung (24 Tiere) 5,67%, entsprechend einem Absolutgehalt von 2,17 mg Cholesterin.

b) Durchschnittlicher Cholesteringehalt der beiden Nebennieren bei Verfütterung einer sonst gleich zusammengesetzten, aber fett- haltigen Diät (21 Tiere) = 2,60%. Dies entspricht einer durchschnittlichen Cholesterinmenge von 0,88 mg.

Die mit ölhaltigem Futter ernährten Tiere haben somit mehr als doppelt so hohe Cholesterinmengen in der Nebenniere.

Beispiel einer Futtermischung: 40 g Kartoffeln; 20 g Brot; 20 g Mais; 10 g Vollmilchpulver; 10 g Öl bzw. Fett. Daneben rohe und gekochte Vegetabilien. Fütterungsdauer 10—14 Tage.

Die Überlegenheit der Öle gegenüber den Fetten in bezug auf die Cholesterinanhäufung in der Nebenniere ist wohl dem höheren Gehalt derselben an den ungesättigten Fettsäuren (Öl-, Linol-, Linolensäure) zuzuschreiben. Ob diese Öle das direkte Baumaterial für die Cholesterinsynthese darstellen (wofür manche Literaturangabe sprechen würde¹), oder ob das Öl bloß die Ansammlung der Sterins begünstigt, ist noch nicht entschieden. Beachtenswert ist, daß eine derartige Anreicherung der Nebenniere an Cholesterin von einer Zunahme des Körpergewichtes, von einem besseren Aussehen und von einer erhöhten Widerstandsfähigkeit der Tiere operativen Eingriffen gegenüber begleitet ist.

¹ Vgl. H. LEBRÉ und H. H. INHOFFEN, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Nährstoffe, Stuttgart 1936. — W. R. BLOOR, Biochemistry of the fatty acids and other compounds, the lipids, New York 1943.

Umgekehrt ist bekannt, daß bei geringem Cholesteringehalt der Nebenniere Tier und Mensch nicht selten geschwächt erscheinen. Gelten die ungesättigten Fettsäuren als unentbehrliche Nährstoffe mit Schutzwirkung gegenüber mancher Schädigung der Haut und der inneren Organe, so scheint ihnen darüber hinaus eine Bedeutung für den Sterin- (und wahrscheinlich für den Hormon-) umsatz des Körpers zuzukommen.

Summary

White rats fed on diets containing oils have much more sterols in their adrenals than control rats in whose diets the oils have been substituted by fats.

I. ABELIN

Medizinisch-chemisches Institut und «Hallerianum» der Universität Bern, den 9. Februar 1946.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zellulosefasern nach Behandlung mit Ultraschall

Bei der direkten Untersuchung des submikroskopischen Baues von Zellulosefasern besteht die Hauptschwierigkeit darin, so feine Faserbruchstücke mit unveränderter, natürlicher Textur zu erhalten, daß sie im Elektronenmikroskop leicht durchstrahlt werden können. Bisher wurde diese Faserzerteilung mittels Schwingmahlung¹ vorgenommen oder durch Zerquetschen stark hydrolysiert und gequollener Fasern versucht². Diese Verfahren führten zu elektronenmikroskopisch durchsichtigen Präparaten, aber das Zellulosegerüst war derart zerstört, daß die übermikroskopischen Bilder nur mit großen Schwierigkeiten interpretiert und kaum mit den übrigen experimentellen Kenntnissen über den Faserfeinbau in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Vor allem fehlte auch der bildliche Zusammenhang zwischen mikroskopischen und submikroskopischen Faserbausteinen.

Wir haben gefunden, daß bei Behandlung der Fasern in starken *Ultraschallfeldern* eine sehr feine und schonende Zerteilung eintritt, wobei die ursprüngliche Textur der abgespaltenen Faserteile vollständig erhalten bleibt. Es ist ferner leicht, den Übergang von mikroskopisch sichtbaren Spaltstücken zu den elektronenmikroskopisch abgebildeten Molekülsträngen darzustellen, so daß die Interpretation der übermikroskopischen Bilder sichergestellt wird.

Natürliche Zellulosefasern (Ramie, Hanf, Baumwolle etc.) zeigen bereits nach Beschallung während 3—10 Minuten eine außerordentlich feine Fibrillenaufspaltung (Abb. 1). Es zeigt sich, daß nur die größten der abgespaltenen Fäserchen mikroskopisch aufgelöst werden können (Phasenkontrastverfahren!), ihre feineren Enden verlieren sich im submikroskopischen Gebiete. Innerhalb des mikroskopischen Auflösungsbereichs ergibt sich ein gleichmäßiger Größenübergang der Fibrillendurchmesser von sehr groben Spaltstücken (über 10 μ breit) bis zu den feinsten, optisch auflösbaren Teilchen. Auch diese letzteren besitzen noch einen ungestörten Feinbau, denn ihre Doppelbrechung ist durchaus normal. Daraus geht hervor, daß in allen untersuchten Pflanzenfasern im mikroskopischen Bereich keine vorgebildeten Bausteine einheitlicher Größenordnung vorhanden sind.

¹ W. WERGIN, Koll. Z. 98, 131 (1942).

² E. HUSEMANN, J. makromolek. Chem., 3. Reihe I, 18, 158 (1943).