

l'hormone gonadotrope, ce qui a pour effet de stimuler l'ovaire.

Les belles observations de DARLING¹ ont montré que la ponte chez les Mouettes, Oiseaux sociaux par excellence, est plus active dans les bandes nombreuses que dans celles qui ne comptent que quelques individus. La stimulation est plus forte dans les premières que dans les secondes. Ces constatations valent probablement pour tous les Oiseaux qui vivent en troupes au moment de la reproduction.

*

De cet ensemble de données, il ressort, à l'évidence, que l'animal vivant en société est physiologiquement différent du solitaire. Son métabolisme, son comportement (ce dernier sous toutes ses formes) sont marqués d'un cachet particulier. La régulation et la coordination règnent au sein des sociétés hautement organisées et s'expliquent sans qu'il soit nécessaire de faire

¹ E. F. DARLING, Bird flocks and the breeding cycle, London, Cambridge Univ. Presse (édit. 1938).

appel à des phénomènes de conscience, hors de l'atteinte des expérimentateurs.

La sociologie animale, chapitre de la Biologie générale, est maintenant solidement établie. Le nouveau domaine offert aux recherches des naturalistes est immense; son exploration, qui en est à ses débuts, sera fertile, si on en juge par les premières récoltes.

Summary

In the present note, the author is reviewing recent researches dealing with the action carried by the group on the individual taken isolated. He distinguishes two kinds of effects: 1. *Mass effect*, owing above all to a modification of the medium by the population itself; 2. *group effect*, induced chiefly by sensorial stimuli which occurs without requiring the gathering of a large number of individuals.

Some examples of group effects are given. Individuals living in society are physiologically different from isolated. Correlation, coordination and social facilitation are to be included among group effects. To-day, we are allowed to speak of social physiology.

Die Drehbarkeit der C—C-Bindung und die Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung

G. BIER, Liebfeld-Bern

A. Die Theorien über die Gestalt der Kettenmoleküle

Seit zwei bis drei Jahrzehnten wurde erkannt, daß wichtige organische Substanzen Makromoleküle sind. Es seien hier nur einige Gruppen von Verbindungen genannt: die Eiweiße, die Polysaccharide, der Kautschuk, die synthetischen Kunststoffe. Bei der großen Zahl von C-Atomen, die ein Makromolekül aufbauen, ist eine ungeheure Zahl von Strukturisomeren theoretisch denkbar. Die Verwirklichung einer beliebigen Strukturisomerie würde eine exakte Strukturaufklärung, wie sie aus der niedermolekularen organischen Chemie bekannt ist, verunmöglichen. Zahlreiche makromolekulare Substanzen sind jedoch nach einem einfachen Prinzip aufgebaut, so daß ihre Strukturaufklärung möglich war. In grundlegenden Arbeiten konnte STAUDINGER an Vertretern aus verschiedenen chemischen Klassen, zum Beispiel synthetischen Modellsubstanzen, Naturstoffen und Kunststoffen die Verknüpfung von kurzen organischen Resten zu langen linearen Ketten als Bauprinzip nachweisen. Andere Vertreter der gleichen Klassen sind komplizierter gebaut, mehr oder weniger verzweigt. Für viele Stoffe ist das Bauprinzip der linearen Verknüpfung heute allgemein anerkannt. Über die Form der Ketten in Lösung gehen aber die Ansichten der Forscher weit

auseinander¹. Die Kenntnis der Gestalt der Makromoleküle ist nicht nur von Interesse für den Theoretiker, sondern sie ist eine nötige Voraussetzung zur Beurteilung von physiologischen Verhältnissen, zur Beurteilung der Festigkeit und Elastizität von Stoffen, zur Beurteilung des technischen Spinnprozesses usw. Die Kenntnis der Gestalt ist daher von Wichtigkeit für den Biologen, für den Chemiker, für den Physiker und für den Techniker. Die Eigenschaften und Messungen der Substanzen werden von den Autoren ganz verschieden interpretiert. Die Grenzformen der verschiedenen Ansichten sind:

1. die gestreckte formbeständige Kette;
2. die geknäuelte, dauernd ihre Form variierende Kette.

Es sollen hier kurz einige ausgewählte charakteristische Argumente, die die Form der Kettenmoleküle betreffen, angeführt werden.

Nach STAUDINGER² sprechen folgende Gründe für eine gestreckte Gestalt der Kettenmoleküle in Lösung:

¹ Man verwendet zur Untersuchung meist verdünnte Lösungen, da die in konzentrierten Lösungen auftretenden Wechselkräfte physikalischer und chemischer Natur von Kette zu Kette auch nicht annähernd quantitativ erfaßt werden können.

² H. STAUDINGER, Die hochmolekularen Verbindungen (1932); Organische Kolloidchemie, II. Auflage (1942).

1. Lösungen von Kettenmolekülen mit sehr verschiedenem Aufbau befolgen das gleiche empirisch gefundene Viskositätsgesetz.

2. Fadenmoleküle gleicher Kettenlänge, aber verschiedener Dicke (polymeranalogue Verbindungen) haben bei gleicher Solvatation die gleiche Viskositätszahl. Da eine Verknäuelung zum Beispiel bei einer $2\frac{1}{2}$ -Methyl- und bei einer $2\frac{1}{2}$ -Benzylzellulose ganz verschiedenartig sein mußte (also auch die für Viskosität maßgebende geometrische Gestalt), so ist dieses Ergebnis bei der Annahme einer gemeinsamen Form, der langgestreckten Gestalt der Moleküle, verständlich.

3. Mit dem Bild eines Knäuels ist schlecht vereinbar das Kristallisationsvermögen verschiedener langkettiger Verbindungen aus Lösung.

4. Als Gegenargument gegen die Grundlagen der Theorie von der statistisch geknäuelten Gestalt der Moleküle führt STAUDINGER an, daß die C—C-Bindung nicht frei beweglich ist, sondern daß ein Energiebetrag nötig ist, um die gegenseitige Lage zweier Kohlenstoffe zu ändern.

SIGNER ist der Auffassung, daß die Beobachtungen der Strömungsdoppelbrechung am einfachsten durch die Annahme weitgehend gestreckter, entknäuelter Fadenmoleküle gedeutet werden können. Die linearen Formen sollen trotz der Drehbarkeit um die C—C-Bindungen vorherrschen, weil den Kettenmolekülen eine Tendenz innewohnt, sich zu strecken. Wenn durch äußere Einflüsse vorübergehend eine geknäuelte Form entsteht, etwa durch entsprechenden Stoß der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, so soll diese Konfiguration unbeständig sein und sich rasch wieder gegen die lineare hin verändern¹. Den Grund für die Entknäuelung sieht SIGNER in dem Bestreben der Glieder der Kettenmoleküle, sich möglichst stark zu solvatisieren. Das starke Solvatationsbestreben der fadenförmigen Makromoleküle ist am abnormalen osmotischen Druck ihrer Lösungen (Quellungsdruck) zu erkennen.

STUART² ist der Ansicht, daß die an kleinen Molekülen gewonnenen Erkenntnisse (Drehbarkeit der C—C-Bindung beim Äthan) auf Fadenmoleküle übertragen werden können, und daß die aus der Wärmebewegung zur Verfügung stehende Energie genügt, um eine statistisch variable Knäuelung unter Betätigung der Rotation der C—C-Bindungen zu bewirken. Auf Grund von Schüttelversuchen an Modellsubstanzen (Perlenketten) kommt er zum Schluß, daß Fadenmoleküle weder starre Stäbe noch festgeballte Knäuel, sondern äußerst lose Gebilde darstellen.

Nach W. KUHN³ und anderen Autoren sind die Kettenmoleküle auf Grund der freien oder nahezu freien Drehbarkeit der C—C-Bindung statistisch geknäuel, wobei die Formen sich unter dem Einfluß

der Wärmebewegung ändern. W. KUHN führte umfangreiche Berechnungen über die Kautschukelastizität, die Viskosität, die Strömungsdoppelbrechung usw. durch, die zum Teil recht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die Ansichten KUHNs oder ähnliche Vorstellungen sind heute in der Fachliteratur vielfach vertreten.

Ganz abgesehen von irgendwelchen Rechnungen geht aus der kurzen Zusammenstellung der Argumente hervor, daß der Frage der Drehbarkeit der C—C-Bindung bei langen Ketten für die Gestalt dieser Ketten eine entscheidende Bedeutung zukommt.

B. Die Drehbarkeit der C—C-Bindung bei langen Ketten

Die Hypothese der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung der organischen Moleküle wurde aufgestellt, um zu erklären, daß es nicht gelingt, gewisse Isomeriefornen zu isolieren, daß man zum Beispiel bei der Synthese nur *ein* (1,2-) Dichloräthan erhält. Diese ursprüngliche Hilfhypothese hat sich sehr bewährt, sie ist heute durch zahlreiche chemische und physikalische Untersuchungen aus dem Gebiet der niedermolekularen organischen Chemie untermauert.

Was versteht man nach den neueren Ergebnissen unter Drehbarkeit der C—C-Bindung? Wir betrachten als einfaches Molekül das Äthan H_3C-CH_3 , in dem die beiden CH_3 -Reste gegeneinander rotieren sollen. Aus quantenmechanischen Überlegungen geht hervor, daß nicht dauernd Rotationen um die Bindungsachse der Kohlenstoffe stattfinden, und daß nicht alle Stellungen der beiden CH_3 -Reste gegeneinander gleichberechtigt sind. Es sind vielmehr drei Stellungen energetisch sehr stark bevorzugt; das sind die Stellungen, in denen die Wasserstoffe Lücke auf Lücke stehen. Um von einer bevorzugten Stellung in die andere bevorzugte Stellung zu gelangen, muß ein bestimmter Energiebetrag aufgewendet werden, die Rotationsenergie. Der Ausdruck Rotation ist etwas irreführend, es liegt ein Überschnappen von einer Stellung in die andere vor. Es sei hier vermerkt, daß die anschaulichen Kalottenmodelle von STUART die Rotationsenergie nicht berücksichtigen. EUCKEN und andere Autoren¹ haben aus dem Verlauf der spezifischen Wärme des Äthans bei tiefen Temperaturen die Rotationsenergie mit 3000–3500 Kalorien berechnet. Zum Vergleich sollen einige andere Energiebeiträge der organischen Chemie angeführt werden: C—C-Bindung 71000 Kal, Hydratationswärme von Alkoholen 5500–6000 Kal, Bindungsenergie der Molekülverbindung Dibenzyl-Trinitrobenzol 600 Kal. Die Rotationsenergie ist also beträchtlich. Aus der Wärmeenergie stehen für die Rotation für jeden CH_3 -Rest $\frac{1}{2}$ RT-Kalorien zur Verfügung, das sind für das Äthanmolekül bei Zimmertemperatur 600 Kal. Das ist ein Betrag, der für die Rotation zunächst bei weitem nicht

¹ SIGNER, Trans. Farad. Soc. 32, 305 (1936).

² STUART, Z. Elektrochem. 50, 67 (1944).

³ W. KUHN, Exper. 1, 6 (1945), dort frühere Literatur angegeben.

¹ ZEISE, Z. Elektrochem. 47, 595 (1941), Sammelreferat.

ausreicht. Da aber die Verteilung der Wärmeenergie auf die Moleküle dem MAXWELLSchen Verteilungsgesetz folgt, hat immer ein bestimmter kleiner Anteil der Moleküle kurzzeitig die nötige Energie, um ein Überschnappen von einer Stellung niedriger potentieller Energie in eine andere Stellung niedriger potentieller Energie zu ermöglichen. 0,7% der Äthanmoleküle haben bei Zimmertemperatur diese Energie¹. Alle Äthanmoleküle werden im Lauf der Zeit in einen Zustand erhöhter Energie kommen und umschnappen können. Daher ist es bis heute noch nicht gelungen, ein cis- und ein trans-Dichloräthan zu isolieren. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß man einmal die beiden Verbindungen bei tiefen Temperaturen (geringe Isomerisationsgeschwindigkeit) trennen oder doch eine Form rein darstellen kann. Aus Dipolmessungen im Gaszustand geht hervor, daß schon bei Zimmertemperatur die trans-Stellung der cis-Stellung gegenüber stark bevorzugt ist². Die energetische Bevorzugung von trans-Stellungen ist bei der Kohlenstoffdoppelbindung eine experimentell vielfach bestätigte Erscheinung. Bei der Kohlenstoffeinfachbindung ist der Nachweis schwieriger zu führen (zum Beispiel durch Dipolmessungen). Auch bei der Einfachbindung ist nach der Theorie die trans-Stellung energieärmer als die cis-Stellung. So berechnet zum Beispiel STUART, daß beim Butan die trans-Stellung die energetisch stabile Form ist³.

Wir haben bei kleinen Molekülen folgende Einschränkungen der ungehemmten freien Drehbarkeit: 1. Zur Drehung ist eine erhebliche Rotationsenergie nötig. 2. Als stabile Lagen sind nur diskrete Stellungen gestattet. 3. Es liegen mehr trans-Formen als cis-Formen vor. Bei kurzen Molekülen führen diese Einschränkungen dazu, daß im Mittel gestreckte Stücke bevorzugt sind. Sie widersprechen jedoch nicht der Annahme der Existenz verschiedener Konstitutionsisomere.

Wir gehen zu längeren Ketten über und lösen diese in einem Lösungsmittel. Das Medium der Flüssigkeit ist für die Betätigung der Rotation ein zusätzliches Hindernis. Ein weiteres zusätzliches Hindernis ist die Ausbildung einer Solvathülle, die von der Wechselwirkung zwischen Kette und Lösungsmittel abhängt. Je stärker die Solvathülle, desto größer die Reibung, desto größer der für die Rotation nötige Impuls, desto geringer die Drehbarkeit. Gering ist die Solvathülle beim Siedepunkt eines Lösungsmittels, z. B. die Solvathülle von Paraffinketten in siedendem Äther. Je länger die Kette, je schwerer der zu rotierende Rest, je größer die Reibungskräfte des Mediums, desto größer ist die aufzuwendende Rotationsenergie, desto geringer der Anteil der rotationsfähigen C—C-Bindungen, desto ex-

tremer ist das Verhältnis Rotationsdauer (Dauer des Umschnappens) zur Dauer der Einnahme einer Stellung geringer potentieller Energie (beim Äthan <1:100). Je länger ein Molekül ist, desto größer werden die Rotationsenergien der inneren C—C-Bindungen, wenn der ganze Rest rotiert wird. Da die Rotation eines Kettenteiles nicht zylindrisch in der Längsachse der C—C-Bindung erfolgt, sondern wegen der Konstanz des Tetraederwinkels auf einem Kegelmantel gegen den Widerstand der Lösungsmittelmoleküle erfolgen muß, ist eine solche Rotation überhaupt nur bei kurzen Ketten denkbar. Die Deformation eines langen Kettenmoleküls durch Rotation einer inneren C—C-Bindung ist nicht möglich. Man kann sich jedoch vorstellen, daß viele C—C-Bindungen gleichzeitig rotiert werden, was ruckartige, starke Deformationen des Moleküls zur Folge hätte. Um eine gleichzeitige gekoppelte Rotation mehrerer C—C-Bindungen durchzuführen, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: 1. Sämtliche Kettenglieder, die rotiert werden, müssen sich energetisch auf dem äußersten rechten Ast der MAXWELLSchen Energieverteilungskurve befinden. 2. Sämtliche rotierenden C—C-Bindungen müssen diesen Zustand hoher potentieller Energie zu gleicher Zeit haben. 3. Die translatorischen Impulse der Kettenteile müssen untereinander und mit den Rotationsimpulsen so gekoppelt sein, daß eine Deformation der Kette resultieren kann. 4. Die Impulse der Kettenteile mit Solvathülle und die Impulse der benachbarten Lösungsmoleküle müssen so gekoppelt sein, daß eine Deformation resultieren kann. Um eine Deformation eines Kettenmoleküls durchzuführen, müssen vier unwahrscheinliche Fälle oder noch mehr miteinander kombiniert werden. Das Zeitintervall, in dem solche Kombinationen auftreten können, ist sicher ungeheuer groß im Vergleich mit der Zeitdauer eines atomaren oder molekularen Vorganges. Diese Kombination wäre auch sehr energiereich, sie benötigte ein Vielfaches der Rotationsenergie des Äthans, vielleicht größenordnungsmäßig die Energie einer C—C-Bindung. Man könnte sich in diesem Fall auch eine Kombination der Impulse vorstellen, die eine Kette statt auf Deformation auf Zerreißen beansprucht. Solche energiereichen Kombinationen, die unter Berücksichtigung des Zeitfaktors zu momentanen ruckartigen Deformationen und damit zu Relativbewegungen gegen das Lösungsmittel führen würden, wären vergleichbar mit den Verhältnissen in einer stark turbulenten Lösung, in der Kettenmoleküle abgebaut werden (zum Beispiel bei Strömen durch feine Düsen oder in der Kolloidmühle). Da normalerweise makromolekulare Lösungen ohne Einwirkung physikalischer oder chemischer Kräfte bei Zimmertemperatur stabil sind, können wir diese energiereichen Schwingungen ausschließen.

Die Überlegungen dieses Kapitels führen uns zur Annahme, daß Kettenmoleküle mit Ausnahme der

¹ STUART, Z. Elektrochem. 50, 67 (1944).

² BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, S. 63 (1937).

³ STUART, Molekülstruktur, S. 101 (1934).

äußersten Kettenglieder keine Rotation um ihre C—C-Bindungsachsen haben.

C. Ringschlußreaktionen langer Ketten

Als Argument für die freie Drehbarkeit der C—C-Bindung in längeren Ketten werden häufig die Ringschlüsse an hochgliedrigen Ringen von RUZICKA, CAROTHERS und ZIEGLER erwähnt. Die Ringschlüsse von RUZICKA und CAROTHERS finden bei hohen Temperaturen statt, die Ringschlüsse ZIEGLERS unter der Mitwirkung stark polarer Gruppen (metallorganische Verbindungen), so daß aus diesen Reaktionen nicht ohne weiteres Schlüsse über die Gestalt homöopolarer Ketten in Lösung bei Zimmertemperatur gezogen werden können (STAUDINGER¹). Trotz dieser einschränkenden Bemerkung sollen hier die Ringschlußreaktionen im einzelnen verfolgt werden, da sich interessante Folgerungen ergeben. Wir benutzen zu diesem Zweck die quantitativen Ergebnisse, die einer zusammenfassenden Arbeit von ZIEGLER² entnommen sind. Die ZIEGLERSchen Ringschlußreaktionen sind immer unter den gleichen Bedingungen: extreme Verdünnung (zur Vermeidung intermolekularer Reaktionen), siedender Äther, gleiche Reaktionszeit, durchgeführt. In der folgenden Figur sind auf der Abszisse die Anzahl der Ringkohlenstoffatome, auf der Ordinate die Ausbeuten aufgetragen. Bei kleinen Ketten erfolgt die Ringbildung sehr leicht (5, 6, 7 C-Atome); es werden Ausbeuten über 90% erzielt. Bei hohen Kettengliederzahlen (> 16 C-Atome) gibt es Ausbeuten von 70–80%. Dazwischen liegt aber ein Minimum der Ausbeute (Bruchteile eines Prozentes) bei der Kettengliederzahl von 10. Wenn man annimmt, daß alle Kettenglieder frei und gleichberechtigt rotieren können, dann ist eine Erklärung für das Ausbleiben einer Ringschlußreaktion nicht möglich. Da keine Ringschlußreaktion stattfindet, ist auch keine Drehbarkeit der inneren C—C-Bindungen anzunehmen. Wenn aber bei einer Kette mit 10 C-Atomen keine oder nahezu keine Drehbarkeit vorhanden ist, dann besteht kein Grund, eine Drehbarkeit bei längeren Ketten anzunehmen, und wir müssen die Ringschlußreaktionen im rechten Teil der Abbildung anders zu deuten suchen: die Ketten führen im siedenden Äther zum Teil extreme translatorische Schwingungen durch. Die schwingenden Enden der Ketten tragen polare Gruppen. Von diesen gehen anziehende Kräfte aus, die im homöopolaren Medium eine erhebliche Reichweite haben. Nähern sich die Kettenenden während einer extremen Schwingung, so findet unter Mithilfe der polaren Gruppen eine Ringschlußreaktion statt. Da im Laufe von mehreren Stunden für alle Ketten eine solche extreme Durchbiegung der Kette möglich ist und wahrscheinlich jede extreme Durchbiegung

auch eine Ringschlußreaktion zur Folge hat (ionenähnliche Reaktion), ist die gute Ausbeute verständlich. Im Minimum der Ausbeute ist die Kette zu kurz, um eine Durchbiegung der Kette unter Näherung der Enden zu ermöglichen. Bei ganz kurzen Ketten genügt die Wärmeenergie zur Rotation. Während bisher die Ringschlußreaktionen an hochgliedrigen Ringen als Beweis

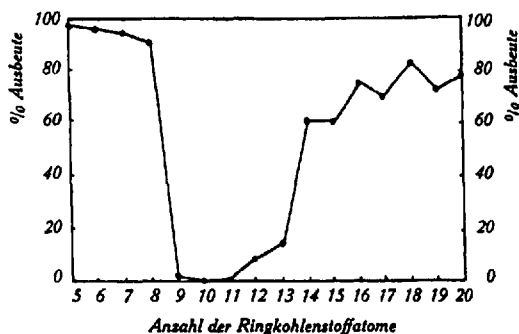


Fig. 1.

für die freie Drehbarkeit der C—C-Bindung angesehen wurden, führt uns eine kritische Auswertung dazu, diese Ringschlußreaktionen gerade als Gegenargument gegen die Drehbarkeit der C—C-Bindung in längeren Ketten anzuführen.

D. Viskositätsmessungen an Modellschubstanzen

Einen weiteren Beweis gegen die Drehbarkeit der C—C-Bindungen langer Ketten geben Viskositätsmessungen an Modellschubstanzen, die im Institut von STAUDINGER ausgeführt wurden¹. Ein Beispiel soll hier angeführt werden.

Substanz	Molekulargewicht	Kettenlänge	Visk.-Zahl · 10 ³ (Benzol)
Dipropylmalonsäureditetradecylester	580	33	2,70
Dicetylmalonsäuredimethylester	580	33	3,76

Die beiden Substanzen haben gleiches Molekulargewicht, gleiche Kettenlänge, aber einen Viskositätsunterschied von rund 40%. Da die Paraffinreste in beiden Molekülen gleich sind, muß der Unterschied der Viskosität bedingt sein durch eine Gruppierung in der Mitte der Kette. Wären die Kettenglieder beweglich, wäre das Molekül als Folge der Beweglichkeit geknäuel, so könnte die etwas verschiedene Konfiguration in einem kleinen Teil des Moleküls die Viskositätszahl nur unwesentlich beeinflussen. Da aber keine Drehbarkeit der C—C-Bindungen der Kette vorhanden ist, pflanzt sich eine durch ein Atom oder

¹ STAUDINGER, *Kunststoffe* 33, 197 (1943).

² ZIEGLER, *Ber.* 67 A (Vereinsnachrichten) 140.

¹ Diss. G. LORENTZ, Freiburg i. Br. (1942). Dipl. Arbeit G. BIER, Freiburg i. Br. (1943).

durch eine Atomgruppierung fixierte Struktur durch das ganze Molekül fort. Zum Beispiel würde eine geringe Änderung des Tetraederwinkels des mittleren C-Atoms der Kette oder eine von der normalen Paraffinkette abweichende Konfiguration der mittleren C-Atome des Moleküls bewirken, daß die Richtungen der beiden langen Kettenenden einen Winkel $\neq 180^\circ$ bilden, oder daß die wirksame Kettenlänge verkürzt würde usw. Damit wäre eine Änderung der Volumenbeanspruchung und der Viskosität verbunden. Die beiden Substanzen haben fixierte Strukturen mit verschiedener Volumenbeanspruchung. STAUDINGER prägte für dieses Verhalten den geeigneten Ausdruck: «Formbeständigkeit der Moleküle»¹. Wir können obige Messungen nicht mit einer Verknäuelung, wohl aber mit einer Formbeständigkeit der Moleküle erklären.

E. Die Form der Kettenmoleküle

Die Form der Kettenmoleküle in Lösung ist durch den Valenzwinkel und das Fehlen einer Drehbarkeit der C—C-Bindung (mit Ausnahme der äußersten Kettenglieder) bedingt. Die Mikro-Brownschen Bewegungen der Kette und die Brownsche Bewegung des Lösungsmittels führen zu elastischen Deformationen der Ausgangsform, mit denen eine geringe Änderung der Valenzwinkelnormalstellung und der Rotationsnormalstellung verbunden ist. Auf jede deformierte Form wirkt eine rücktreibende Kraft, die den Zustand minimaler potentieller Energie herzustellen sucht. Die häufigste Form wird etwas abweichen von der Normalform, die das Molekül im festen Zustand besitzt. Substanzen, bei denen im festen Zustand die gerade Kette nachgewiesen ist (zum Beispiel durch Röntgenaufnahmen) haben auch in Lösung eine bevorzugt ge-

streckte Form. Zu diesen Substanzen gehören zum Beispiel Zellulose und einige andere Polysaccharide, Paraffine, Polyoxymethylene, Polyäthylenoxyde, Polyamide und Polyester.

Bei anderen Substanzen ist eine Bestimmung der Form noch nicht möglich, zum Beispiel beim Kautschuk und einigen Kunststoffen. Es ist wahrscheinlich mit einer Variation von Formen zu rechnen. Wie die Gestalt in diesen Fällen auch sein mag, auf jeden Fall ist das Molekül ohne Einwirkung äußerer Kräfte innerhalb einer durch den Elastizitätsmodul und den Torsionsmodul der Kettenteile festgelegten Variationsbreite formbeständig.

Summary

1. The most important opinions concerning the shape of linear chain-molecules are quoted.

2. From the existence of an energy of rotation, which was proved on gaseous ethane, and from the presence of distinct positions of lowest potential energy of the C-atoms follows, if the above facts are applied to dissolved long chain-molecules, that the C—C bond in long chains shows no rotation.

3. The quantitative results of the ringforming reactions with long paraffin-chains, which have a very distinct minimum yield, if the chain has 9–12 C-atoms, are contradictory to the general hypothesis of free rotation.

4. Measurements of viscosity with model substances are not in agreement with the idea of free rotation, which leads to statistic balls, but point to the "stability of shape of the molecules" (STAUDINGER).

5. The chain-molecules tend to take the position of lowest potential energy. The amplitudes of the vibration in deviation of the normal position are given by the heat energy as well as by the moduli of elasticity and torsion of the chain. Quite a number of substances have the fully extended chain as stable shape. Other substances probably have no extended chains but angular chains as stable forms.

¹ STAUDINGER, *Kunststoffe* 33, 197 (1943).

Il Potenziale di Ossido-Riduzione e le sue applicazioni in Batteriologia ed in Igiene

Di ANTONIO TIZZANO, Roma

I. Premessa e brevi cenni teorici

Dagli albori della chimica, si sono considerati corpi più o meno facili ad ossidarsi o a ridursi. Certamente, la maniera di esprimersi cambiava, ma lo spirito tendeva verso una concezione unica. L'alchimista considerava già gli elementi capaci di dare il fuoco e quelli che erano inerti. Poi si distinsero le velocità di reazione e da allora si cercò di esprimere in cifre la forza di ossidazione o di riduzione. I corpi semplici furono così classificati per ordine di affinità chimica.

La definizione di energia di ossido-riduzione lascia da parte il punto di vista così considerato di velocità di

reazione per riportarsi sul problema più razionale dell'equilibrio chimico.

Da VAN 'T HOFF, quando una reazione chimica è legata ad un trasporto di elettroni, da una molecola all'altra, ed è possibile deviare questi elettroni con un conduttore metallico, si può valutare l'energia chimica della reazione con la forza elettromotrice delle correnti di elettroni nella pila formata, funzionante in maniera reversibile. L'esistenza di una forza antagonista compensante la forza chimica sarà indispensabile alla misura di questa e l'energia di ossidazione sarà misurata da questa forza di compensazione.