

Fig. 6 a, b, c.

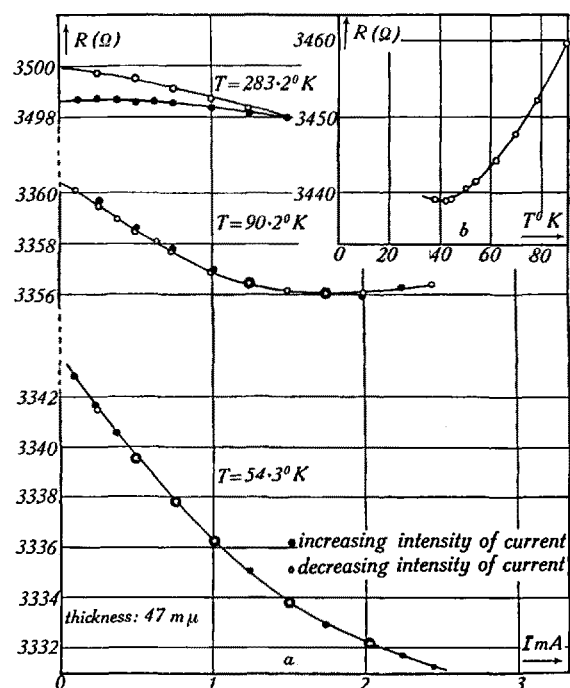


Fig. 7 a, b.

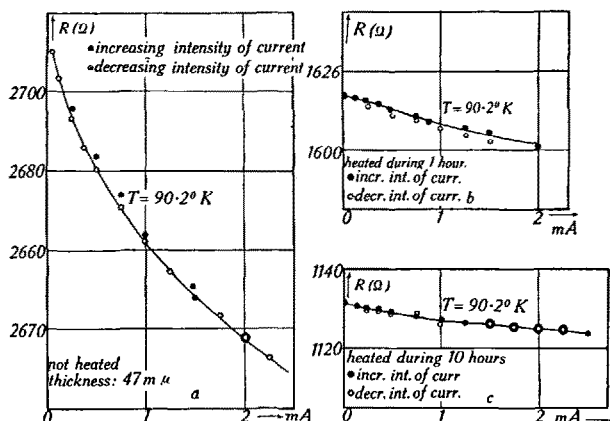


Fig. 8 a, b, c.

This is also confirmed by other experiments. For the not preheated films, the electrical resistance as a function of the current intensity deviates from Ohm's law (see Figs. 7a and 7b). But after the films have been heated up to about 150° C the curves change and finally agree with the classical equation.

As a general conclusion we are of the opinion that the electrical properties of these films depend strongly on the state of crystallization of the metal. It would therefore be interesting to follow the variation of the electrical properties and to determine simultaneously the electron diffraction patterns of the films.

Finally it is interesting to observe that the current density for these films is unexpectedly large. Thus for our films of 20 mμ and a breadth of 4 mm, and with a current of only 2 mA the current density is about 2500 A/cm<sup>2</sup>.

A. VAN ITTERBEEK and L. DE GREVE<sup>1</sup>

Centre d'Etude scientifique et technique du froid, Louvain (Belgique), May 2, 1947.

### Résumé

Dans une publication antérieure, nous avons signalé que le coefficient de température de la résistance électrique des films en nickel était négatif en dessous d'une certaine épaisseur critique (40 mμ). Au-dessus de 40 mμ, la courbe «Résistance en fonction de la température» présentait un minimum aux basses températures. A la suite de nouvelles expériences, nous avons constaté que ce phénomène est accompagné d'une déviation de la loi d'Ohm: la résistance diminue quand le courant de mesure augmente. Nous avons pu conclure que ces deux particularités ne sont qu'indirectement provoquées par la minceur des films. La cause principale est leur état de cristallisation imparfaite. En effet, après avoir subi un échauffement à 150° C pendant plusieurs heures, le coefficient de température négatif change de signe (le minimum disparaît) et la loi d'Ohm est respectée.

<sup>1</sup> Research-fellow of the Belgian «Fonds National de la Recherche Scientifique».

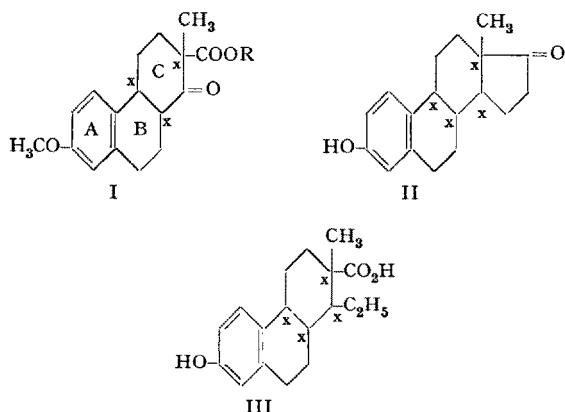
### Über einheitliche Racemate des 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-octahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylesters<sup>1</sup>

Die 1-Oxo-2-methyl-7-methoxy-octahydrophenanthren-2-carbonsäureester (I) stellen wichtige Ausgangsstoffe zum Aufbau des Östrons (II) dar. R. ROBINSON und J. WALKER<sup>2</sup> erhielten bereits 1936 den Äthyl- und 6 Jahre später W. E. BACHMANN und Mitarbeiter<sup>3</sup> den Methyl-ester in Form von Ölen. Offenbar lagen Gemische der Racemate vor, von denen wegen der 3 Asymmetriezentren vier möglich sind. Östron besitzt 4 Asymmetriezentren, was 16 optischen Isomeren oder 8 Racematen entspricht. Wahrscheinlich beruhen die bisherigen Fehlschlüsse, zum natürlichen Östron zu gelangen, auf dem verwendeten, sterisch uneinheitlichen Ausgangsmaterial.

<sup>1</sup> 63. Mitteilung «Über Steroide» (62. Mitt., siehe Exper. 3, 185 [1947]) sowie XIX. Arbeit «Über östrogene Carbonsäuren» (XVIII. siehe Helv. chim. Acta 30, 786 [1947]).

<sup>2</sup> R. ROBINSON und J. WALKER, J. chem. Soc. London 747 (1936).

<sup>3</sup> W. E. BACHMANN und Mitarbeiter, J. Am. chem. Soc. 64, 974 (1942).



Wir fanden nun, daß man durch eine fraktionierte Trennung, insbesondere auf dem Wege der Kristallisation, aus dem Diastereomergemisch (I) 3 der 4 erwarteten Racemate isolieren kann. Sie zeigen folgende Eigenschaften<sup>1</sup>:

- |   |                  |                    |
|---|------------------|--------------------|
| A | Smp. 133–135° C, | lange Prismen      |
| B | Smp. 127–128° C, | rhombische Platten |
| C | Smp. 87– 89° C,  | dicke Prismen      |

Eine vierte Fraktion vom Smp. 101–102° C, die in glänzenden Plättchen kristallisierte, erwies sich als dimorphe Form des Ketoesters A.

Diese einheitlichen Ketoester erlaubten uns, z. B. sterisch einheitliche racemische Doisynsäuren vom Typus III zu gewinnen. Hierüber sowie über unsere Versuche zum Aufbau des Östrons und seiner Diastereomeren werden wir noch ausführlicher berichten<sup>1</sup>.

G. ANNER, K. MIESCHER

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft Basel, den 6. Mai 1947.

### Summary

The racemic mixture of 1-oxo-2-methyl-7-methoxy-octahydrophenanthrene-2-carboxylic acid methyl esters has been separated into three crystalline racemates.

<sup>1</sup> Siehe auch Vortrag von K. MIESCHER an der Sitzung vom 30. April 1947 der Chemischen Gesellschaft Zürich und unsere sich im Druck befindende ausführliche Publikation (Helv. Chim. Acta 30 [1947]).

## Über photogalvanische Erscheinungen bei organischen Redoxsystemen

In den zahlreichen Arbeiten, die seit den ersten diesbezüglichen Beobachtungen E. BECQUERELS (1839) über die Änderung der elektromotorischen Kraft elektrolitischer Zellen mit Metallelektroden bei Bestrahlung bekanntgeworden sind, herrscht bezüglich der Bezeichnungsweise der beobachteten Erscheinungen und Effekte keineswegs Einheitlichkeit. Benennungen wie Becquerel-Effekt I. und II. Art, Elektroden- und Volumeneffekt, Photovoltaeffekt, photogalvanischer Effekt, Photopotentiale und photolytischer Effekt sind üblich<sup>1</sup>, sie werden jedoch nicht konsequent angewandt. Wir schlagen deshalb, bei Berücksichtigung diesbezüglicher Einzelvorschläge verschiedener Autoren, für dieses For-

schungsgebiet folgende Systematik vor. Als *Sammelbegriff* für alle Änderungen elektromotorischer Kräfte von Zellen mit Elektrolytlösungen und (beliebig vorbehandelten) Metallelektroden bei Lichteinstrahlung: *Becquerel-Effekt*. Wird der Effekt nicht durch reversible chemische Veränderungen oder Gleichgewichtsverschiebungen verursacht, so ist die Bezeichnung *Photovoltaeffekt* zweckmäßig, während wir von einem *photogalvanischen Effekt* sprechen, wenn es erwiesen scheint, daß die Änderung der elektromotorischen Kraft durch Lichtreaktionen verursacht wird, an denen reversible Vorgänge maßgebend beteiligt sind. Bei beiden Arten des Becquerel-Effektes kann sich der Lichtvorgang in unmittelbarer Nähe einer der Metallelektroden abspielen, ja in der Grenzfläche Metall-Lösung, wobei es sich dann um einen *Elektrodeneffekt* handelt, oder aber, es geht die für den Effekt verantwortliche Lichtreaktion im Inneren der Elektrolytlösung vor sich und verursacht so einen *Volumeneffekt*. Auf diese Weise sind also vier Arten des Becquerel-Effektes zu unterscheiden und es kann wohl festgestellt werden, daß für den photovoltaischen Elektrodeneffekt und den photogalvanischen Volumeneffekt zahlreichere experimentell erforschbare Beispiele anzugeben sind als für die beiden anderen Arten des Effektes.

Wir haben in einer umfangreicheren Arbeit, deren Einzelheiten an anderer Stelle mitgeteilt werden, den photogalvanischen Volumeneffekt an Lösungen von Ausbleichfarbstoffen (vorwiegend Thionin), bei Anwesenheit von Thiosinamin bzw. Diäthylthiosinamin als Reduktionsmittel<sup>1</sup>, mit Platinableitungselektrode und Kalomelbezugselektrode, näher erforscht. Bei Bestrahlung wässriger Thioninlösungen ( $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l), die  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l eines der genannten Reduktionsmittel enthielten, mit dem unzerlegten Licht einer Projektionsglühlampe (500 W), wurden bei 25° C und in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre Änderungen des Einzelpotentials der Platinelektrode (Redoxelektrode) im Betrage von 243 mV (Thiosinamin, Bestrahlungsdauer 18 Minuten) und 384 mV (Diäthylthiosinamin, Bestrahlungsdauer 9 Minuten) beobachtet. Das Einzelpotential der Elektrode wird (unabhängig von ihrer Größe, Form und Belichtung) um die genannten Beträge *negativer*, wobei der Farbstoff gleichzeitig vollständig ausbleicht. Verminderung der Konzentration des Reduktionsmittels vermindert auch den Effekt und nach Abblendung des Lichtes wird das Einzelpotential wieder allmählich positiver. Die *Geschwindigkeit* der Potentialsänderung (Zeitableitung) während der Bestrahlung wird gut durch die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left[ e^{-\frac{nF}{RT}(E - E_0)} + 1 \right]$$

( $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $t$  = Bestrahlungszeit,  $E_0$  = Normalpotential des Thioninsystems,  $E$  = Einzelpotential der Elektrode zur Bestrahlungszeit  $t$ ) wiederzugeben, die aus der Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen ersten Grades und der Nernstschen Gleichung für Redoxpotentiale abzuleiten ist. Die Geschwindigkeitskonstante und damit auch die Geschwindigkeit der Änderung des Elektrodenpotentials ist eine lineare Funktion der Lichtintensität. Werden statt Thionin andere Ausbleichfarbstoffe (Toluidinblau, Methylenblau, Phenosafranin, Neutralrot) benutzt, so werden um so kleinere photogalvanische Effekte be-

<sup>1</sup> Vgl. besonders CHR. WINTHER, Z. physikal. Chem. 131, 205 (1928). – E. RABINOWITSCH, J. chem. Physics 8, 551, 560 [1940])

<sup>1</sup> K. WEBER, Naturwiss. 23, 849 (1935); Z. physikal. Chem. (B. 15, 18 (1931); Radiologica 1, 223 (1937). – M. MUDROVČIĆ, Z. wissenschaftl. Photogr. 26, 171 (1928).