

die native Cellulose; mit zunehmendem Abbau verschwinden die Viscositäts-Anomalien. Wenn eine Diskussion mit K. Hess fruchtbar sein sollte, so müßte er nachweisen, daß diese meine Auffassung, die sich mit allen Erfahrungen an synthetischen hochmolekularen Substanzen deckt, nicht zu Recht bestehe, und er müßte endlich daran gehen, die merkwürdige Hautsubstanz, auf die er die Viscositäts-Phänomene zurückführt, zu isolieren<sup>11).</sup>

### **348. D. Vorländer und Josef Fischer: Die mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Gestalt und Assoziation (3. Abhandl.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1932.)

Die früheren Versuche<sup>1)</sup> ergaben grundsätzliche Unterschiede zwischen mechanisch anisotropen Flüssigkeiten und krystallinen Flüssigkeiten, ferner zwischen erzwungen anisotropen, einheitlichen Ölen (bzw. deren homogenen Mischungen) und kolloiden Lösungen (bzw. inhomogenen Mischungen).

Man kann eine amorphe Flüssigkeit, Schmelze oder Lösung, durch mechanische Belastung (Zug, Druck oder Strömung) zwar anisotrop gestalten, aber niemals in eine krystalline, optisch anisotrope Flüssigkeit verwandeln. Hier gibt es auch keinen Zwischenzustand zwischen Amorphie und Krystallinität. Den mechanisch doppelbrechenden Lacken und Gläsern fehlt die Diskontinuität, die den Übergang krystallinisch → amorph kennzeichnet. Eine gewisse Ähnlichkeit zwischen krystallinen und mechanisch anisotropen, einheitlichen Ölen zeigt sich insofern, als diese letzteren Öle während der mechanischen Beanspruchung in Richtung des Zuges optisch positiven Charakter der Doppelbrechung annehmen, und ebenso sind alle bisher bekannten optisch inaktiven, krystallinen Öle und weichen, festen Krystalle organischer Verbindungen optisch positiv doppelbrechend bei einachsiger Aufrichtung<sup>2).</sup> Bei beiden, den mechanisch anisotropen Ölen und den krystallinen inaktiven Ölen muß man die positive Doppelbrechung zurückführen auf eine Parallelisierung von Elementarteilchen in Richtung einer Achse. Die mechanische Doppelbrechung der Öle und die Stabilität der krystallinen Öle werden demnach durch einachsige Gestaltung der Moleküle begünstigt. Hierbei wird der dauernd assoziative Zusammenhalt der Moleküle innerhalb der krystallinen Flüssigkeiten durch eine besonders straffe, lineare Gestalt der Moleküle und durch eine stark ordnende Kraftfeld-Äußerung zwischen ihnen möglich sein<sup>3)</sup>, während die mechanisch anisotropen

<sup>11)</sup> vergl. 24. Mitteilung über Cellulose von K. Hess u. Mitarbeitern: F. Micheel u. W. Reich, A. 450, 59 [1926]: Über den Nachweis einer Fremdstoff in Cellulose-Fasern.

<sup>1)</sup> Vorländer u. R. Walter, Ztschr. physikal. Chem. 118, 1 [1925]; Vorländer u. U. Kirchner, ebenda (A) 152, 47 [1931].

<sup>2)</sup> Vorländer u. W. Selke, Ztschr. physikal. Chem. 129, 435 [1927]. Die Bestigung der einzigen, literatur-ständigen Ausnahme beim Lanolin und Adeps lanae anhydricus vergl. Ztschr. Krystallogr. Mineral. 79, 88 [1931].

<sup>3)</sup> Vorländer, B. 40, 1970 [1907], 41, 2035 [1908]. Zusammenfassung: Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten (Leipzig 1924); Ztschr. Krystallogr. Mineral. 79, 61, 274 [1931].

Öle ihre Doppelbrechung bei Fortfall der mechanischen Wirkung sofort verlieren infolge der Übermacht ungeordneter Molekularbewegung durch Wärme oder durch eine der Brownschen Bewegung entsprechende Kinetik.

Der Unterschied zwischen den anisotropen, homogenen Ölen und den anisotropen, inhomogenen Kolloiden zeigt sich (abgesehen von anderen optischen Äußerungen) darin, daß die mechanische Doppelbrechung der Kolloide je nach deren Zusammensetzung optisch positiv oder optisch negativ sein kann mit Bezug auf die Zugrichtung, während bei den homogenen Ölen eine negative Doppelbrechung in der Zugrichtung bisher nicht beobachtet wurde. Auch im Auslöschwinkel bestehen vielleicht grundsätzliche Unterschiede<sup>4)</sup>. Die in der folgenden Untersuchung von uns gemessenen, sehr verschieden zusammengesetzten Öle werden sämtlich in der Zugrichtung optisch positiv doppelbrechend.

Ein wichtiger Fall des Überganges vom nicht kolloiden zum kolloiden Zustande liegt beim Styrol vor. Das monomere, leicht bewegliche, im Vakuum unzersetzt siedende Styrol war mit unseren früheren Hilfsmitteln der Messung nicht zugänglich. Wir haben jetzt festgestellt, daß es in der Zugrichtung positiv doppelbrechend wird (in Übereinstimmung mit unserer Voraussage<sup>5)</sup>). Wenn das monomere Styrol sich polymerisiert und dickflüssig wird, so geht der positive Charakter der mechanischen Doppelbrechung allmählich in den negativen beim Poly-styrol über<sup>6)</sup>. Dieses wird schließlich bei der Verzerrung, auch beim Aufstreichen oder Fadenziehen in der Zugrichtung stark negativ doppelbrechend. Wir glauben hieraus entnehmen zu dürfen, daß das an sich amorphe Poly-styrol<sup>7)</sup> nicht vornehmlich aus einer Mischung sehr langer verfilzter und beim Zuge parallelisierter Moleküle besteht; es müßte sich dann wenigstens so verhalten, wie der Kautschuk, der selber amorph, bei der Dehnung in normaler Weise in der Zugrichtung optisch positiv wird. Der Umschlag im Charakter der Doppelbrechung beim Übergang Mono-styrol → Poly-styrol darf nicht außer acht bleiben; er ist einstweilen aus der chemischen Konstitution nicht ersichtlich. Daß die Benzol-Scheibchen in der Seitenkette der nach Staudingers Forschungen<sup>8)</sup> fadenförmigen Poly-styrol-Molekülen sich parallel richten und dadurch negative Scheibchen-Doppelbrechung erzeugen, halten wir nicht für wahrscheinlich. Die Verzweigung der Moleküle allein ruft nachweislich keinen Umschlag im Vorzeichen der mechanischen Doppelbrechung hervor. Dagegen könnten die langen Moleküle des Poly-styrols sich spiralig und ringförmig verschiedenartig aufwickeln und somit negative Scheibchen-Doppelbrechung ergeben.

Wir haben uns nun der Aufgabe zugewandt, möglichst einfache, in ihrer molekularen Zusammensetzung bekannte, flüssige Substanzen heranzuziehen, und hierzu bedurften wir eines mechanisch stärker wirkenden

<sup>4)</sup> R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 257 [1930]; Helv. chim. Acta **14**, 1370 [1931]; P. Boeder, Ztschr. Physik **75**, 258 [1932].

<sup>5)</sup> Vorländer u. Kirchner, a. a. O., S. 59.

<sup>6)</sup> Vorländer u. Kirchner, a. a. O., S. 59; R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 268 [1930].

<sup>7)</sup> Ungeradzahlige Kettenglieder zwischen den Phenylgruppen und Verzweigung des Moleküls bedingen stationäre Amorphie; Ztschr. physikal. Chem. **105**, 246 [1923].

<sup>8)</sup> Zusammenfassung: Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin, Springer, 1932), S. 157.

Apparates, um beispielsweise zu entscheiden, ob die Benzol-Moleküle beim Zuge als Scheibchen parallelisiert, aufeinander gelagert und assoziiert negativ doppelbrechend, oder vorwiegend gleitend mit der Diagonalen der sechseckigen Scheibchen positiv doppelbrechend auftreten würden. Es ist uns gelungen, den Zylinder-Apparat von Maxwell-Kundt so weit auszubauen, die Radien der Zylinder zu vergrößern und die Mantelschicht, den Hohlraum für die Öle zwischen dem rotierenden und dem feststehenden Zylinder zu verkleinern, daß wir die Öle der stärksten mechanischen Belastung aussetzen können, doch haben wir einstweilen die Tourenzahl nur so weit gesteigert (3000/Min., ohne Getriebe<sup>9</sup>), daß Öle meßbar sind, deren innere Reibung etwa halb so groß ist wie die des Wassers. Hiermit ließ sich z. B. das leicht bewegliche Benzol selbst gut beobachten, während zäher flüssige Öle sehr stark doppelbrechend werden können.

Der äußere feststehende, offene Zylinder von Messing, der mit einem Kühlmantel umklidet ist, hat einen Durchmesser von 185 mm (im lichten), der innere, 393 mm hohe rotierende, geschlossene Zylinder (der Rotor), ebenfalls aus Messing<sup>10</sup>), einen Durchmesser von 184 mm, so daß das zu messende Öl in einer Mantelschicht von 0.5 mm Dicke und 393 mm Höhe bei einem mittleren Radius von 92.25 mm rotiert. Die Fenster im äußeren Zylinder für das polarisierte Licht der elektrischen Bogenlampe sind von amorphem Quarzglas, Zu- und Ablaufrohre ohne Gummiverbindungen. Die vertikale Stahlachse des Rotors läuft unten und oben auf Stahl-Kugellagern (ohne besonderes Schmiermittel) und ist am Wellenstumpf mittels beweglicher Welle unmittelbar mit dem Elektromotor (220 Volt; 30 Amp.; 5.5 kW; 2850 u/Min.) verbunden<sup>11</sup>). Die Tourenzahl  $u$  wurde am Motor mit einem Präzisions-Tachometer (Knuth & Illas, Königsberg), die auf 10 cm Schichtlänge 1 und auf Wellenlänge  $\mu\mu$  umgerechnete Doppelbrechung  $D$  am Babinet-Soleil-Kompensator (Steeg & Reuter, Homburg v. d. H.) abgelesen. Zur Füllung des Zylinder-Apparates waren etwa 325 ccm Öl erforderlich. Geringste Trübung und Schlierenbildung in den Ölen machen die Ablesungen am Kompensator ungenau (gelbbräunliches Gesichtsfeld der Bravais-Platte); für kolloide Lösungen ist vielleicht das von uns zur Messung der Doppelbrechung anfänglich benutzte Verfahren (Verschiebung der Talbot-Interferenzstreifen) vorzuziehen. Die Temperatur ließ sich trotz des Kühlmantels mit fließendem Wasser nur annähernd konstant halten, zumal bei den höheren Tourenzahlen; die Erwärmung ist wohl nicht nur eine Folge der scherenden Reibung, sondern auch der molekularen Assoziation. Die in unserer Tabelle stehenden Temperatur-Angaben sind Mittelwerte ( $\pm 1^\circ$  bis  $1.5^\circ$ ). Den Auslöschungswinkel konnten wir an unserer Apparatur nicht beobachten. Zur Messung der spezifischen Zähigkeit  $z$  (Wasser = 1) diente ein Lawaczeck-Viscosimeter<sup>12</sup>) (Ver. Fabr. Laborat.-Bedarf, Berlin), das sich vorzüglich bewährt hat.

Berechnung und Bedeutung der spezifischen Doppelbrechung  $[D]_t$  ergeben sich aus den früheren Abhandlungen. Die  $[D]$ -Werte hielten sich innerhalb weiter Grenzen von  $u$  konstant (10—25 Messungen) und zeigten lediglich eine geringe Abnahme infolge der Erwärmung bei höheren Tourenzahlen ( $u = 40—50/\text{sek.}$ ). Sie gelten nur für die oben

<sup>9</sup>) Bei einer mit Getriebe bei 10-facher Übersetzung erreichten Tourenzahl von etwa 6000/Min. schien die Grenze der Haltbarkeit der Materialien unserer Apparatur erreicht zu sein. Eine eiserne Scheiben-Kuppelung wurde zerissen. Die Versuche hatten den Zweck, dem Problem der mechanisch doppelbrechenden Gase näher zu kommen. Beobachter müssen hinter schmiedeeisernen, starken Platten in Deckung sein; wir haben diese Vorsichtsmaßnahme auch bei niederen Tourenzahlen innegehalten.

<sup>10</sup>) Besser aus Leichtmetall.

<sup>11</sup>) Ausführung der mechanischen Apparatur durch Willy Warnicke, Halle.

<sup>12</sup>) Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 1919, 677; Dipl.-Ing. Heinze, Dissertat. Berlin 1925. Die Poisen  $\eta$  sind auf Wasser von  $t^\circ$  als Einheit umgerechnet.

	$t^0$	$d_4^t$	$z_t$	u/sek.	$[D]_t$	$\frac{1}{M} [D]_t$
1. n-Pantan .....	17	0.6289	0.228	50 (max.)	0	—
2. n-Hexan .....	17	0.6898	0.346	49.2—50.0	3.5	0.041
3. n-Heptan .....	17	0.7200	0.426	50 (max.)	Andeutung	—
4. n-Octan .....	16	0.7050	0.517	38.8—52.7		0.041
5. n-Octan (techn.) .....	17	0.7419	0.553	26.8—49.9	5.3	0.046
6. Petroläther (Sdp. 30—50°) ..	17	0.6399	0.246	50 (max.)	0	—
7. Braunkohlen-Benzin <sup>13)</sup> .....	17	0.7804	0.468	27.2—52.0	6.4	—
(Sdp. 90—125°)						
8. 3-Methyl-heptan .....	17	—	—	48.3	0	—
9. 2,2,4-Trimethyl-pentan .....	17	—	—	48.6	0	—
10. Äthylendibromid .....	17	2.1869	1.806	2.4—22.1	17.8	0.095
11. Trimethylendibromid .....	17	1.9804	1.971	4.6—22.8	6.9	0.034
12. Oxalsäure-diäthylester .....	17	1.0822	1.931	5.7—26.9	11.3	0.077
13. Malonsäure-diäthylester .....	17	1.0584	2.100	5.6—31.9	7.1	0.044
14. Bernsteinsäure-diäthylester ..	17	1.0439	2.777	1.7—31.3	10.6	0.061
15. Adipinsäure-diäthylester .....	17	1.0099	3.384	2.0—25.0	15.2	0.075
16. Bernsteinsäure-diäthylester ..	23	1.0381	2.762	2.0—31.3	9.3	0.053
17. Bernsteinsäure-dimethylester	23	1.1169	2.812	4.9—25.5	6.5	0.045
18. Glykol-diacetat .....	23	1.1012	2.871	5.1—32.3	5.3	0.036
19. Monacetin .....	17	1.2099	236.4	0.1—2.0	4.4	0.035
20. Triacetin .....	17	1.1654	25.93	0.7—10.2	4.8	0.022
21. Acetessigsäure-äthylester .....	17	1.0358	1.680	5.6—14.4	4.3	0.033
22. Paraldehyd .....	17	0.9999	1.193	6.4—17.4	4.0	0.030
23. Diäthyläther .....	17	0.7184	0.222	51 (max.)	0	—
24. absolut. Alkohol .....	16	0.7928	1.136	51 (max.)	Andeutung	—
25. Aceton .....	16	0.7961	0.304	51 (max.)		—
26. Wasser .....	17	0.9988	1.000	51 (max.)	“	—
27. Benzol .....	18	0.8808	0.620	12.4—49.6	7.0	0.090
28. Cyclohexan .....	17	0.7817	0.944	47.8	0	—
29. Cyclohexanon .....	17	0.9457	2.377	5.0—46.8	2.1	0.021
30. Toluol .....	17	0.8659	0.564	10.9—50.6	14.4	0.156
31. Methyl-cyclohexan .....	17	0.7747	—	48.0	0	—
32. Mono-styrol .....	17	0.9072	0.721	2—30.7	43.9	0.422
33. Äthyl-benzol .....	17	0.8747	0.639	10.4—47.0	16.1	0.152
34. o-Xylool .....	16	0.8834	0.789	6.9—47.2	20.2	0.190
35. m-Xylool .....	17	0.8678	0.591	10.5—47.0	21.0	0.198
36. p-Xylool .....	16	0.8647	0.627	6.0—47.7	32.5	0.307
37. 1,3-Dimethyl-cyclohexan .....	15	—	—	49.0	0	—
38. 1,3,4-Trimethyl-benzol .....	17	0.9063	0.884	3.4—48.7	26.3	0.219
39. 1-Methyl-4-isopropyl-benzol ..	17	0.8584	0.828	2.9—49.4	21.4	0.160
40. $\alpha$ -Methyl-naphthalin .....	17	1.0204	3.12	1.0—26.5	59.1	0.416
41. Tetralin .....	17	0.9718	2.19	2.0—46.2	25.0	0.189
42. Dekalin .....	17	0.8862	2.56	4.9—46.4	3.3	0.024
43. Anilin .....	17	1.0245	4.455	1.9—21.2	14.4	0.155
44. N-Dimethyl-anilin .....	17	0.9588	1.388	2.5—23.1	27.3	0.225
45. Anisol .....	17	0.9968	1.044	3.5—30.0	18.8	0.174
46. Phenetol .....	17	0.9677	1.207	3.3—35.2	20.6	0.169
47. Guajacol .....	17	1.1198	8.160	1.6—6.0	16.1	0.130
48. Chlor-benzol .....	15	1.108	0.788	5.1—47.4	20.5	0.182

<sup>13)</sup> mit überhitztem Wasserdampf bei 350—400° im Ammoniak-Strom vorbehandelt, dadurch von einem Teil des Schwefels befreit und stabilisiert gegen Luft-Sauerstoff.

## (Fortsetzung.)

	$t^0$	$d_4^t$	$z_t$	u/sek.	[D] <sub>t</sub>	$1/M[D]_t$
49. Brom-benzol .....	17	1.4974	1.109	4.8—36.6	24.0	0.153
50. Jod-benzol .....	17	1.8357	1.639	2.7—45.3	25.3	0.124
51. o-Chlor-toluol .....	17	1.084	0.937	5.8—33.8	20.2	0.159
52. o-Dichlor-benzol .....	17	1.306	1.285	3.2—27.0	33.6	0.228
53. $\alpha$ -Brom-naphthalin .....	17	1.4900	5.171	0.4—7.0	62.4	0.301
54. $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol .....	17	1.026	12.80	0.6—12.7	15.9	0.130
55. Acetophenon .....	23	1.026	1.854	2.6—22.6	29.5	0.246
56. Methyl-p-tolyl-keton .....	17	1.001	1.994	1.2—18.6	66.9	0.499
57. Nitro-benzol .....	17	1.2064	1.949	0.8—12.6	64.4	0.523
58. Benzoësäure-methylester .....	17	1.0915	2.058	0.6—48.8	39.5	0.217
59. Benzoësäure-äthylester .....	17	1.0494	2.125	1.0—45.0	37.4	0.249
60. Benzoësäure-benzylester .....	17	1.1214	10.18	0.5—5.4	43.2	0.204
61. Phthalsäure-diäthylester .....	17	1.121	13.33	0.6—7.0	22.3	0.100
62. Pyridin .....	17	0.9859	0.911	6.2—36.5	11.9	0.151
63. $\alpha$ -Picolin .....	17	0.9577	0.843	6.1—35.2	13.7	0.147

bezeichneten Dicken und Radien der mit Öl gefüllten Mantelschicht unseres Zylinder-Apparates und lassen sich nicht mit den Ergebnissen vergleichen, welche mittels Apparaten anderer Größenverhältnisse gewonnen wurden<sup>14)</sup>. Auch das Minimum der für den Beginn der Meßbarkeit erforderlichen Tourenzahl ist vom Apparat abhängig und wird überdies von der Natur der Öle stark beeinflußt. Neben den auf die Einheit der Schichtlänge (10 cm), der Tourenzahl und der inneren Reibung bezogenen [D]-Werten haben wir vergleichsweise in der obigen Tabelle die auf die Einheit des Molekulargewichts (100) bezogenen Werte  $1/M[D]$  angegeben, die vielleicht den molekularen Einflüssen am besten Ausdruck verleihen, solange man die Zahl der am D-Effekt beteiligten Molekülen nicht bestimmen kann:

$$1/M[D] = 100 D/M.u.z.1.$$

Bei Betrachtung der Tabelle fällt vor allem auf, daß die D-Effekte bei den aliphatischen Verbindungen (1—25) viel niedriger liegen als bei den aromatischen Abkömmlingen (27ff.), auch dann, wenn die Z-Werte der inneren Reibung der Öle von derselben Größenordnung sind. Wir sehen in unseren [D]-Werten einen annähernd zahlenmäßigen Ausdruck für die relative Neigung der Moleküle zur Assoziation. Wenn hier bei der mechanischen Doppelbrechung die Bedeutung des aromatischen Charakters hervorzutreten beginnt, so hat der gewaltige assoziative Einfluß desselben bei der Entstehung der doppelbrechenden kristallinen Flüssigkeiten aus *p*-substituierten Benzol-Abkömmlingen seinen Höhepunkt. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen normaler C-Kette (2—5), bei den aliphatischen Dibromiden (10, 11)

<sup>14)</sup> Die von Signer (a. a. O.) vorgeschlagene Umrechnung der Ergebnisse verschiedener Apparate mit Hilfe des „Geschwindigkeits-Gefälles“ G ergab uns bei Triacetin, Bernsteinsäure-diäthylester, Methyl-p-tolyl-keton, Benzoësäure-äthyl- und -benzylester keine übereinstimmenden Werte, da die Schichtdicken und Radien bei den früher (1924 und 1930) benutzten und dem jetzt beschriebenen großen Apparat allzu verschieden sind. Die Werte D/L.G lagen bei dem großen Apparat durchgehend, jedoch in verschiedenem Grade höher als bei dem Apparat mit kleinerem Radius (1.24 bis 1.86:1.0). Vorauszusehen ist, daß die Verhältnisse recht verzwickelt sind und in letzter Instanz bei der individuellen Art der einzelnen Öle anlangen werden.

und den Dicarbonsäure-estern (12—15) erkennt man die auch bei krystallflüssigen Derivaten nachgewiesene Wirkung der linearen Struktur bei geradzahligen normalen Kohlenstoffketten<sup>15)</sup>. Bei den Isomeren Bernsteinsäure-dimethylester (17) und Glykol-diacetat (18) verleiht die längere C-Kette im ersten dem Molekül eine größere Richtungs-Stabilität. Beim *n*-Pantan (1) und beim Diäthyläther (23) ist die innere Reibung zu gering, um bei maximaler Tourenzahl einen D-Effekt zu ermöglichen. Das Wasser (26) fängt eben an, doppelbrechend zu werden, obgleich es seiner inneren Reibung nach gut messbar sein müßte, und kann demnach auch im assoziierten Zustande ( $H_2O$ )<sub>n</sub> keine wesentlich einachsige Struktur haben.

Das Benzol (27) verhält sich durchaus normal und wird im Zuge positiv doppelbrechend; die Benzol-Scheibchen bewegen sich also gleitend in der Diagonalen des Sechsecks. Vergleicht man hiermit das Verhalten des Hexahydro-benzols (28), das auch bei maximalem Zuge trotz seiner größeren Zähigkeit nicht doppelbrechend wird, so erkennt man darin einen experimentellen Beweis all dessen, was man sonst über die Gestalt der beiden Kohlenwasserstoffe vermutet hat: Einfluß der in verschiedenen Ebenen liegenden  $CH_2$ -Gruppen beim Hexahydro-benzol einerseits und Wirkung der in einer Ebene liegenden CH-Gruppen beim Benzol andererseits. Die „gewellte“ Struktur des Benzols findet keine Begründung bei unserer, von anderen Ergebnissen<sup>16)</sup> unabhängigen Untersuchungs-Methode. Allerdings wird man energetische Wirkungen des ungesättigten Zustandes im Benzol berücksichtigen müssen. Doppelbindungen steigern die mechanische Doppelbrechung (vergl. z. B. Styrol und Äthyl-benzol, Zimtsäure-ester und Hydrozimtsäure-ester) und wohl auch die Assoziation durch vergrößerte intermolekulare Kraftfeld-Wirkung. Möglicherweise befinden sich im mechanisch unbelasteten Benzol bereits einige Benzol-Bündel, die, beim Zuge zahlenmäßig vermehrt, die Doppelbrechung verursachen.

Alle Homologen und Substitutionsprodukte des Benzols geben einen größeren D-Effekt als das Benzol selbst. Somit müssen die am Benzol unmittelbar anliegenden Atome —Cl, —Br, —C, —O, —N u. a. in einer Ebene liegen mit den C-Atomen des Benzols. Angenommen, der Kohlenstoff der Methyle im Toluol (30), Xylol (34—36), Trimethyl-benzol (38) oder der Stickstoff im Anilin (43) und Nitro-benzol (57) lägen außerhalb der Benzol-Ebene, so würden die Verbindungslienien der anliegenden Atome mit dem Benzol-Scheibchen einen Winkel bilden und beim Zuge eine dauernde Richtungs-Änderung in gleicher Weise verursachen wie das gewinkelte Steuer des fahrenden Schiffes. Eine solche Einstellung zur Richtungs-Änderung im Zuge der Moleküle müßte die Unordnung steigern bzw. die Doppelbrechung mindern.

Im einzelnen darf man aus den Messungen entnehmen, daß durch Hydrierung der Benzol-Homologen (wie beim Cyclohexan selbst) jeglicher D-Effekt verschwindet, beim Methyl-cyclohexan (31) und Dimethyl-cyclohexan (37). Ebenso sinkt beim Naphthalin, an dessen Stelle wir das flüssige  $\alpha$ -Methyl-naphthalin (40) anwenden müßten, die Doppelbrechung durch Hydrierung zum Tetralin (41) und Dekalin (42). Der Vergleich der hydrierten Benzol-Kohlenwasserstoffe mit den stark

<sup>15)</sup> Vorländer, Kryst.-flüssige Substanzen, Stuttgart 1908; Ztschr. physikal. Chem. **126**, 449 [1927]. <sup>16)</sup> Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. **105**, 231 [1923].

verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen 3-Methyl-heptan (8) und 2.2.4-Trimethyl-pentan (9) ergibt, daß man die ringförmigen hydroaromatischen und die offenkettigen, stark verzweigten Kohlenwasserstoffe nicht voneinander unterscheiden kann. Wenn die nicht hydrierten Naphthalin-Derivate  $\alpha$ -Methyl- und  $\alpha$ -Brom-naphthalin (40, 53) gegenüber den entsprechenden Benzol-Abkömmlingen Toluol (30) und Brom-benzol (49) 2–3-mal stärker doppelbrechend werden, so folgt daraus, daß die beiden Benzol-Scheiben im Naphthalin ziemlich innerhalb ein und derselben Ebene liegen. Die überragende Bedeutung der linearen Parastellung wird beim *p*-Xylol (36) neben dem schwächer doppelbrechenden *m*-Xylol (35) und *o*-Xylol (34), ferner beim Vergleich von *p*-Tolyl-methyl-keton (56) mit Acetophenon (55) ersichtlich. Der Isopropylrest im *p*-Cynol (39) bringt, wie zu erwarten, eine Schwächung der Doppelbrechung. Auffallenderweise erfolgt dagegen durch Verzweigung der Seitenkette im *N*-Dimethyl-anilin (44) keine Schwächung mit Bezug auf den D-Effekt des Anilins (43). Chlor-, Brom- und Jodbenzol (48–50) zeigen einen deutlichen Gang in den D-Werten, und zwar in abnehmender Richtung mit wachsendem Atomgewicht von Cl zu Br und J, wenn man die  $\tau/M-[D]$ -Werte der Betrachtung zugrunde legt. Der chemisch und physikalisch so wichtige Gegensatz zwischen negativen und positiven Substituenten am Benzol kommt nicht zutage, so daß wir experimentelles Material zur Begründung der Hypothese von dem größeren Durchmesser der Benzol-Scheibchen mit negativen und von den kleineren Durchmessern mit positiven Substituenten<sup>17)</sup> nicht haben gewinnen können. Hinzuweisen ist auf den alle anderen Substituenten übertreffenden Einfluß der Nitrogruppe.

Hrn. cand. Fritz Nordt sind wir zu Dank verpflichtet für Mitarbeit bei der Bestimmung von Dichten und Zähigkeiten der Öle. Für die Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren besten Dank aus.

#### 349. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, VI. Mitteil.: H. Kautsky, A. Hirsch und F. Davidshöfer: Kohlensäure-Assimilation (1.).

(Vorgetragen am 8. Juli 1932 in d. Chem. Gesellsch. Heidelberg; eingegangen am 20. Oktober 1932.)

Wir bringen in diesem Bericht kurz gefaßt die ersten Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure<sup>1)</sup>. Ausführliche experimentelle Angaben werden in einzelnen Berichten folgen.

Chlorophyll (abgekürzt Chl) fluoresciert intensiv rot. Überträgt es, als Sensibilisator, die von ihm absorbierte Licht-Energie auf andere Moleküle, so wird der Energie-Anteil, der sonst sichtbar als Fluoreszenz ausgestrahlt wird, vermindert. Wir konnten zeigen, daß Sauerstoff die Fluoreszenz des

<sup>17)</sup> B. 52, 275 [1919].

<sup>1)</sup> In Naturwiss. 19, 964 [1931] veröffentlichten wir eine vorläufige Mitteilung. Die Deutung der darin angeführten Experimente hat inzwischen durch den Fortgang unserer Arbeiten eine entscheidende Änderung erfahren.