

Insgesamt wurden also 0.0833 g Blei gefunden. Rechnet man wieder $\text{Pb}:\text{Na} = 1:1$ und zieht die für das Natrium nötige Jodmenge ab, so ist in diesem Falle $\text{Pb}:\text{J} = 1:3.73$.

Da Dialkylbleiverbindungen thermisch leicht Kohlenwasserstoff abgespalten und in Bleihalogenid übergehen, schien für diese Versuche noch die Feststellung wichtig, ob Dicyclohexylbleijodid bei der Behandlung mit Jod die zur Bildung von Cyclohexyljodid nötige Menge oder weniger Jod aufnimmt.

0.1029 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbJ}_2$ wurden in Chloroform gelöst, mit 8.5 ccm 0.01582-n. Jod versetzt und 7 Stdn. stengelassen. In dieser Zeit wurden 2.53 ccm Jodlösung verbraucht. Alles Dicyclohexylbleijodid war in Bleijodid übergegangen. Im Chloroform konnten bleihaltige Verbindungen nicht mehr festgestellt werden. Die aufgenommene Jodmenge betrug 12.2 % derjenigen, die bei vollkommenem Übergang in Cyclohexyljodid und Bleijodid verbraucht werden müßte.

0.1239 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbJ}_2$ in Chloroform wurden mit 5 ccm 0.0208-n. benzol. Jodlösung versetzt. Nach vollkommener Umsetzung waren 1.80 ccm verbraucht worden. Dieser Jodverbrauch entspricht 0.01175 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbJ}_2$ gleich 9.48 % der zugegebenen Menge.

Bemerkenswert bei diesen Versuchen ist, daß sie nur bei Belichtung zu einer Bildung von Bleijodid führen. Es genügt diffuses Tageslicht. Jodlösung, die mit Dicyclohexylbleijodid im Dunkeln 12 Stdn. stengelassen wurde, bewirkte nur spurenweise Abscheidung von Bleijodid.

Zusammenfassung.

Beim Schütteln äther. Lösungen bzw. Suspensionen von Tricyclohexylblei mit Natrium unter Stickstoff bildet sich eine farblose Lösung von Tricyclohexylbleinatrium. Durch Quecksilber läßt sich dieses vollkommen in Tricyclohexylblei und Natriumamalgam zerlegen. Nicht so glatt verläuft die Spaltung mit Jodlösung. Ist diese äußerst trocken, so geht die Einwirkung normal vor sich, bleibt aber nicht beim Tricyclohexylbleijodid stehen, sondern führt weiter zu Dicyclohexylbleijodid und Bleijodid.

Auch Abschwächung der Reaktionsfähigkeit des Jods durch Solvatbildung mit Pyridin bzw. Alkohol ändert daran nichts. Bei Verwendung „nur“ natriumtrockenen Benzols als Lösungsmittel tritt bei der Titration eine Dunkelrotfärbung auf, die nach allem von Dicyclohexylblei herrührt. Möglicherweise erfolgt die Bildung durch Disproportionierung, die durch Spuren von Wasser katalysiert wird.

240. Max Trautz: Reaktionsgeschwindigkeit und Reibungsfrequenz, und eine Analogie zwischen dem Verhalten von Helium und Schwefel.

[Aus d. Chem. Institut Münster i. W.]

(Eingegangen am 16. November 1942.)

I) Fragestellungen.

Chemische Trägheit in zähen Medien ist lange bekannt, Corpora non agunt nisi fluida ein Ausdruck dieser Erfahrung. Die Erforschung der flüssigen Medien rückt in den Mittelpunkt des Interesses. Die der „Konsistenz“ bis herauf zu den Hochelastika steht schon darin.

a) Reaktionsgeschwindigkeit und Reibungsgrößen: Diesem Zusammenhang ging man schon gelegentlich nach. Selten vom Grundsätzlichen aus. Die offizielle Chemische Kinetik umging diese Dinge sehr lange.

1919¹⁾ versuchte ich Käfig- und Löcher-Modelle für Reaktionen in Flüssigkeiten und zeigte 10 Jahre später²⁾, daß man die Geschwindigkeits-

¹⁾ M. Trautz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **106**, 149 [1919].

²⁾ M. Trautz, Ann. Physik [5] **3**, 1102 [1929].

konstante von Gasreaktionen bis auf einen Zahlenfaktor der Größenordnung Eins, und in der Hauptsache abgesehen vom Aktivierungsfaktor (der Temperaturkoeffizient von η deckt ja dann einen Teil des Aktivierungsfaktors) auf eine einfache Funktion der Gasreibung η zurückführen kann. Nämlich auf RT/η für Zweier-Reaktionen; für Einer-Reaktionen und für Gleichgewichtskonstante aus diesen Einzelgrößen sind da ebenfalls einfache Ausdrücke erhalten worden.

b) Reibungsfrequenz: 1929 wurden auch Erwägungen über die Reibung von Gasgemischen kinetisch durchgeführt³⁾ mit Hinweis auf den Nutzen der Erforschung von Frequenzgrößen. Diese Arbeiten hängen genetisch untereinander und mit der vorliegenden zusammen. Deshalb sind sie wenigstens hier angeführt. (Wir bezeichnen der Kürze wegen jede Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als R.G.K., jede Gleichgewichtskonstante als Gl.K.). So lagen also schon Formulierungen vor, diese Konstanten — inmer in der Hauptsache abgesehen vom Aktivierungsglied — aus universellen Größen einerseits, aus (u. U. Mol.-Gew. und) Reibungskonstante η als einziger Stoff-Funktion andererseits aufzubauen. Damit war für Einer-Reaktionen bereits eine Reibungsfrequenz, nämlich die Einer-RGK definiert, für die Gasreaktion der $1/\eta$ proportional. In die Zweier-RGK ging als Faktor η^{-1} ein. Die Zweier-RGK ist bekanntlich keine reine Frequenz, sondern eine „Volumenfrequenz“ (Frequenz \times Volumen, worin der frequente Vorgang spielt). Man kann aus ihr eine reine Frequenz ableiten:

Die Zweier-RGK fand sich (abgesehen in der Hauptsache vom Aktivierungsglied) zu RT/η für ideale Gase. Man kann daher auch $p\nu/\eta$ schreiben, wo p Gesamtdruck und ν Gesamtvolumen. Dividiert man diese Volumenfrequenz durch ν , so erhält man eine reine

$$\text{Reibungsfrequenz} = \text{Druck/Reibungskonstante} \quad (1)$$

Daß sich auch andere Reibungsfrequenzen dimensionsrichtig definieren lassen, zeigt, wie wir sahen, die Einer-RGK = $\sqrt{\eta} \cdot \sqrt[4]{\text{Energie/Mol.-Gew.}^3}$ (2)

Wir nehmen im folgenden immer Gl. (1) für den Sinn unseres Begriffs Reibungsfrequenz an. Je nachdem man nun spezialisiert, indem man sich auf idealen Gasdruck und ideale Gasreibungskonstante, oder auf Sättigungsdruck und Gas- oder Flüssigkeitsreibungskonstante dabei, oder aber auf einen Druck über oder unter dem Sättigungsdruck und Flüssigkeitsreibungskonstante dabei bezieht, definiert man speziellere Reibungsfrequenzen. Man kann auch die zugehörigen Reibungskonstanten dividieren in andere Größen von Druckdimension: Etwa in den Schubmodul G oder den Elastizitätsmodul E . Endlich kann man die kinematische Reibung durch eine zugehörige Fläche dividieren, oder andere Größen von gleicher Dimension (Temperaturleitfähigkeit, Diffusionskonstante) dieser Division unterwerfen, und so T-Leit-Frequenzen, oder Diffusionsfrequenzen erhalten.

Solche Frequenzen können dann günstige Ausgangsgrößen sein für weitere Forschung. Entweder modellmäßig, molekulartheoretisch bzw. quantenmechanisch behandelt. Oder phänomenologisch.

Wir werden uns zunächst hier vor allem mit der Dampfdruck- η -Frequenz $\nu_{p,\eta}$ und mit der Schubmodul- η -Frequenz $\nu_{G,\eta}$ befassen.

³⁾ M. Trautz, Sitz.-Ber. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1929, 12. Abh., 40 S.

c) Relaxationszeit: Ihr Kehrwert definiert eine Frequenz. Der Begriff Relaxationszeit⁴⁾, von J. Cl. Maxwell eingeführt, von L. Boltzmann⁵⁾ weiter entwickelt, in neuester Zeit durch H. de Witt Smith und R. Eisen-schitz⁶⁾ verwendet, ist für Newtonsches Fließen definiert als Kehrwert der Schubmodul- η -Frequenz durch

$$\frac{\eta}{G} = \lambda \quad (3)$$

indem

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \text{Schubspannung } \tau / \text{Geschwindigkeitsgradient} \quad (4)$$

Dabei ist die Schubspannung = (relativer) Schub. Schubmodul G , von Druck-dimension.

Maxwell denkt sich einen zähen Körper auf eine bestimmte Länge gedehnt und bei ihr festgehalten. Dann fällt die Schubspannung $\frac{\tau}{h}$ an ihm zeitlich nach der Funktion

$$\frac{d\tau}{dt} = G \cdot \frac{dy}{dt} - \frac{\tau}{\lambda} \quad (5a)$$

ab, soweit die Abfallsgeschwindigkeit der Schubspannung selbst proportional bleibt.

Aus dem Integral

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\lambda}} \quad (5b)$$

folgt also die Definition der Relaxationszeit für diesen einfachsten Sonderfall als die Zeit, die zum Absinken der Schubspannung auf $1/e$ ihres Anfangswertes nötig ist. Hängt sie aber noch von früheren Verformungen ab, so ist mit Boltzmann ein „Erinnerungsvermögen“ einzuführen, was an Stelle von (5) Verwickelteres setzt und der stofflichen Änderung, dem Strukturwandel empirisch Rechnung trägt.

Wir beschränken uns auf den Sonderfall, wo η noch definiert ist, also stationäres Newtonsches, im besonderen einstweilen laminares Fließen.

Es interessiert jetzt:

1) Welche physikochemisch häufig benötigten Größen kann man auf Reibungsfrequenzen umformen? Welche Definitionen und Dimensionen kommen dabei in Betracht? Welche Zusammenhänge zeigen diese Größen dann formal untereinander oder mit anderen? Für ideales Gas definiert, für gesättigten Dampf, für Flüssigkeit.

2) Welche Zahlwerte ergeben sich für die gewonnenen Reibungsfrequenzen, und welche Gesetzmäßigkeiten sind an diesen bzw. ihren Temperaturkoeffizienten usw. bereits erkennbar.

II) Definitionen, Dimensionen, Zusammenhänge.

a) Die Reibung η ist eine Wirkungsichte $m l^{-1} t^{-1}$, die Wärmeleitzahl λ ihr Produkt in eine spezifische Wärme, die Diffusionskonstante wieder von anderer Dimension. So kann man letztere als eine spezifische Wirkung $l^2 t^{-1}$ mit den dimensionsgleichen anderen kinematischen Größen, der kinematischen

⁴⁾ J. Cl. Maxwell, Philos. Transact. Roy. Soc. London **157**, 49 [1868].

⁵⁾ Pogg. Ann. **7**, 624 [1876].

⁶⁾ Journ. Textile Inst. **22**, 170 [1931].

Reibung ($= \eta/\text{Dichte}$) und der Temperaturleitzahl ($= \lambda/\text{Dichte} \times \text{Spezif. Wärme}$) die man mit M. Jakob besser Wärmestauzahl nannte, numerisch vergleichen. Bezieht man sie auf eine Querschnittseinheit, so ergibt sich eine Frequenz.

Ebenso kann man aus den RGK allgemein gedeutete Frequenzen bilden, wenn man z. B. der von W. Ostwald⁷⁾ zur Vereinheitlichung der Dimension vorgeschlagenen Geschwindigkeitsfaktoren sich bedient. Man erhält sie z. B. durch Multiplikation der RGK von n -ter Ordnung mit dem bei der Integration anfallenden Faktor, der nur Ausgangskonzentrationen enthält und die Dimension Konzentration n^{-1} hat.

Es kommt bei diesen allgemeinen und zunächst formalen Dimensionsbetrachtungen auf zwei Punkte an: Die definierten Größen sollen das gleiche sehr weite Gebiet umfassen wie die Definition der Reibungskonstante selbst, und sie sollen als Frequenzen deren sehr weite und einfache Anwendbarkeit in erdachten Modellen besitzen.

Dabei übersieht man nicht, daß die Dimension t^{-1} modellmäßig auch anders ausgelegt werden kann, nämlich z. B. als Geschwindigkeitsgradient längs eines Weges. Wobei die Geschwindigkeit auch nicht der Zeitkoeffizient eines Weges zu sein braucht, sondern von jeder anderen Koordinate genommen sein kann, also z. B. von der Konzentration usw., wodurch man danach dividiert.

Wir fassen im folgenden zunächst nur die Dampfdruck- η -Frequenz ins Auge. Sie kann für Flüssigkeit oder für koexistierenden Dampf definiert werden; beide am kritischen Punkt identisch. Die letztere, $\nu_{\eta,p}$ wird numerisch viel größer als die erstere; diese aber hat dafür den höheren Temperaturkoeffizienten und erreicht so die andere am kritischen Punkt.

Die Bedeutung der Dampf-Frequenz²⁾ läßt sich modellmäßig entwickeln für so tiefe Dampfdrucke, daß der Dampf dem Gasgesetz hinreichend gehorcht. Sie ist dann gleich dem Geschwindigkeitsfaktor (abgekürzt im folgenden GF) — abgesehen in der Hauptsache vom Aktivierungsglied — aller Zweier-Reaktionen der betr. Molekülart, den man durch Multiplikation der RGK mit der 1. Potenz ihrer molaren Konzentration im gesättigten Dampf erhält. Umgekehrt kommt man von der Frequenz aus, die keine Beziehung zu molarer Zählung oder zu molekularer enthält, zur RGK (abgesehen vom Hauptteil der Aktivierungswärme), indem man die Frequenz durch die genannte Konzentration dividiert, genommen in jenen Einheiten, mit denen man die RGK definieren will.

Zur Zahlenrechnung steht η meist in Poisen im cgs-System bereits zur Verfügung, während man den in mm gemessenen Dampfdruck mit dem Faktor 1.333224×10^3 , den in Atm. gemessenen mit 1.013250×10^6 auf $\text{Dyn.} \times \text{cm}^{-2}$ umrechnet. Statt des erstgenannten Faktors wird $10^3 \times \frac{4}{3}$ ausnahmslos genau genug sein, während man im zweiten Fall $\frac{4}{3}\%$ addiert und mit 10^6 multipliziert.

Über den Geltungsbereich des Gasgesetzes hinaus versagt die Modelldeutung, weil der Dampfdruck nicht mehr durch $p = CRT$ gegeben ist, und weil die Gasreibung dann selbst den Enskogschen Korrekturen nicht mehr genügt. Die Größenordnung der Korrekturen für Zähler und Nenner wird allerdings ähnlich bleiben. So kann man versuchen, von der Frequenz auch noch zu höheren Temperaturen hinauf einen dem vorherigen Modellsinn entsprechenden Gebrauch zu machen. Es entspricht hier dem Druck

⁷⁾ Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1896—1902, Bd. II, 2. Teil, S. 232.

eine andere molekulare Konstellation, wie auch der Reibung andere dementsprechende Geschehnisse zugrunde liegen. Man wird zusehen, wieweit die einfach definierten und dimensionierten Frequenzen uns im heute noch weglosen Gebiet der Kondensatkinetik phänomenologisch empirisch weiterhelfen.

Nach überkritischen Temperaturen kann man die Definition der Frequenz, für das überkritische Fluid fortführen, indem man⁸⁾ die Dampfdruckkurve mit der kritischen Isochore fortsetzt.

Man kann aber auch dampffremde Flüssigkeit positiven oder negativen vom Dampfdruck verschiedenen Drucken aussetzen und so die Frequenz der Flüssigkeit definieren. Das wird an den Stellen grundsätzlich bedeutungsvoll werden, wo die Flüssigkeit — ohne daß die Definiertheit des η dahinfällt! — zähl genug wird, um auch den Schubmodul bestimmen zu lassen, und dann auch eine Relaxationszeit.

Kurz: Anstatt dimensionsverschiedene Eigenschaftsgrößen der Flüssigkeiten und Gase nebeneinanderzustellen, wie das im wesentlichen geschieht, und dann sie durch ein Modell zu verknüpfen, das entweder vom festen oder vom Gas-Zustand aus genommen ist, kann man auch die Eigenschaften zuerst so miteinander funktional verbinden, daß sie auf Frequenzen normiert werden, um vom so entstehenden Bild einer Gesamtheit verschiedener Frequenzen vielleicht zu einem der Flüssigkeit selbst angehörigen Modell geführt zu werden. Dazu braucht man zuerst eine Übersicht über Zahlwerte; ähnlich wie auf dem Gebiet der Strahlungsfrequenzen zuerst eine ungeheure Fülle von Beobachtungsmaterial zusammenkam, bevor man das passende Modell erriet. Hier lag die Sache aber einfacher, einmal, weil es sich da um im allgemeinen temperaturunabhängige unmittelbare Beobachtungsgrößen handelte, deren Hunderte mit einer Aufnahme festlegbar waren, und eben Signale von innermolekularen oder inneratomaren Elementarprozessen sind, während unsere „Frequenzen“ vielmehr temperaturabhängige, aus Messungen (deren zwei erst eine Frequenz ergeben) errechnete Mittelwerte, nämlich von zwischenmolekularen oder zwischenatomaren Stoß- oder Platzwechsel-Anzahlen darstellen.

So folgt jetzt zuerst eine kurze Zusammenstellung von Zahlwerten und Temperaturkoeffizienten für Flüssigkeiten längs der Sättigungslinie.

III) Zahlwerte und Gesetzmäßigkeiten für die Reibungsfrequenzen.

Man kennt kein Gas, bei dem die Reibung mit steigender Temperatur fällt. Aber man hat zwei Flüssigkeiten entdeckt, wo sie mit steigender Temperatur steigt. Die eine ist He_{II} , die andere Schwefel am unteren Teil des Zähigkeitsgebiets. Ob im letzteren Fall η im gewöhnlichen Sinn definiert sei bzw. sich definieren lasse, ist zweifelhaft⁹⁾.

1) Helium II: Die Reibungszahlen¹⁰⁾ η streuen ziemlich, so daß es den Anschein hat, sie gingen nach einem ersten Anstieg bis $T = 1.38^\circ \text{K}$ erst wieder bei $T = 1.586^\circ \text{K}$ (im Zwischengebiet fehlen Meßpunkte) weiter herauf. Die tiefstliegenden η -Messungen gehen von $T = 1.120$ bis 1.272°K und

⁸⁾ M. Trautz u. H. Ader, *Physik. Ztschr.* **35**, 446, 711 [1934]; J. E. Verschaffelt, ebenda 1013; Fr. Krüger, ebenda 321.

⁹⁾ Vergl. W. Ostwald, *Fußn.* 7, u. a in Houwink-Seidl, *Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie*, Verlag Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1938.

¹⁰⁾ W. H. Keesom, *Physica* **4**, 971 [1937].

liefern $\nu = 1.30 \times 10^9$. Dann bleibt ν von 1.282° K bis 1.379° K im Mittel $= 1.19 \times 10^9$. Bei der nächsten Messung 1.586° K ist $\nu = 2.95 \times 10^9$, welche Zahl bis 2.15° K , also bis nahe an den λ -Punkt einmal stark unterschritten (2.20) im ganzen aber erheblich (in maximo bis 3.99) überschritten wird und als Mittel aus 12 Temperaturen 3.9×10^9 liefert. Die letzten ν von 2.15° K bis 2.178 fallen von 2.67 auf 2.16. Der Gang durch ein Maximum und folgende Steilabfall ist unabweisbar. Es sieht so aus, als ob die η bei den tiefsten Temperaturen (die also in den Fehlern zwischen 1.3 und 1.2 konstante ν geben) in gewissem Sinn etwas anderes seien als die höheren. Liegt da noch eine Umwandlung zwischen 1.379 und 1.586° K ?

Eindrucksvoller und wenigstens nahe dem Lambdapunkt deutlicher wirkt die Darstellung $\log \nu_{\eta, \bar{p}}$ gegen $1/T$.

Ihr Verlauf unter 1.9° K ist durch die beschriebenen Streu-Erscheinungen zwar zweifelhaft. Er stellt aber im ganzen doch einen Anstieg dar; er wäre auch mit Linearität wohl in den Meßfehlern da vereinbar.

Sicher aber ist das Maximum von $\log \nu$ bei 2.1° K , und der anschließende Steilabfall auf ein etwa im Lambdapunkt liegendes Minimum; und daß von hier auf eine kurze Strecke beschleunigten Anstiegs ein linearer für He_I folgt, der jedenfalls steiler ist, als der bei He_{II} gewesen war.

Während bei Helium II die η -Frequenz in der Größenordnung von 1.3×10^9 blieb, läuft ν_i bei Helium I beinahe parallel der Dampfdruckkurve, nur wenig gestreckter und strebt wie diese für $T = 0$ der Null zu; für T_{kr} ergibt die übliche Annahme stetigen Übergangs der Dampf- η in die Flüssigkeits- η für die Frequenz der letzteren einen sehr beschleunigten Anstieg, der dann von unten in die sehr viel höher liegende, aber weniger steigende und kurz vor T_k steil fallende Dampf- ν -Kurve senkrecht mündet. Von da aber geht zu den überkritischen Temperaturen die mit der kritischen Isochore berechnete Fluid-Frequenz.

Trägt man $\log \nu_{i, \bar{p}}$ für Helium I gegen $1/T$ auf, so liegen nur die ersten 4 Messungen, dicht beim Lambdapunkt, zu hoch, alle übrigen in den Fehlern auf einer Geraden. Die Messungen liegen noch zu tief unter dem kr . Punkt, als daß man den beschleunigten Anstieg der Frequenz mit wachsendem T wahrnehmen könnte.

Analog wie beim Dampfdruck liefert, wie andere Stoffe zeigen, allgemein die Darstellung des \log der Frequenz gegen $1/T$ für den Normalfall und hinreichend tief unter T_k eine vollkommene Gerade. Nahe T_k kommt die beschleunigte Steigung bis zur Senkrechten und dem Umkehrpunkt, wo die Dampfkurve einmündet. Im Anomaliefall, den man weit unter dem kritischen Punkt beobachtet hat, fällt entweder schon die Kurve ν gegen T mit steigendem T , oder es steigt wenigstens die $\log \nu$ - $1/T$ Kurve verlangsamt mit T ; ersteres bei Schwefel, letzteres bei Wasser.

2) Schwefel: Hier hebt sich bei ν gegen T nicht mehr wie bei η gegen T nur das Reibungsmaximum, sondern auch der Temperaturpunkt hervor, wo die Abnormität einsetzt, etwa 160° C , genauer noch 152° C , wo der vorher genau lineare Anstieg der Frequenz mit der Temperatur plötzlich einem beschleunigten weicht, der bei 160° äußerst steil wird. Dies ist der Punkt, wo an der η - T -Kurve die Umkehrung des T -Koeffizienten eben merklich wird.

Auch hier empfiehlt sich Auftragung des \log (Frequenz) gegen $1/T$. Das gibt bis 142° etwa eine Gerade. Dann krümmt sich die Kurve nach unten, kommt bei wenig über 161° über das Maximum und stürzt kurz beschleunigt,

dann lange verzögert zum Minimum bei $177\frac{1}{2}^{\circ}$. Dahinter folgt ein alsbald wieder geradliniger Anstieg mit geringerer Steigung als unterhalb der Anomalie. Die zwischenliegende unsymmetrische S-Kurve bildet in der gewohnten Weise eine Umwandlung ab zwischen zwei Zuständen.

Der Frequenzanomalie beim Schwefel ordnet sich das Energiemaximum zu, das die endotherme Ausbildung der zähen Phase kennzeichnet. Es hat sich ja eben bei 160° eine Erwärmungsverzögerung nachweisen lassen. Trägt man die absorbierte Energie gegen die Temperatur in dasselbe Diagramm, dann hat man, wenn auch mit wesentlichen Abweichungen — Frequenz gegen T , statt Brechungsindex gegen Frequenz, und Absorption gegen T statt gegen Frequenz — eine Parallele zum Bild der anomalen Dispersion; insbesondere dann, wenn man $\log \nu$ gegen $1/T$ auftrug. Damit ist aber auch deutungsmäßig die Analogie viel enger geworden. Denn $\log \nu$ ist für RGK = $A/T \cdot e^{-\frac{\text{Energie}}{RT}}$ und wegen der ganz analogen Formel für den Dampfdruck der in den Exponenten erscheinenden Energie proportional, welche selbst als Frequenz $\times h$ darstellbar ist, während $1/T$ ein Maß für den Kehrwert eines Geschwindigkeitsquadrats ist, also darin dem Brechungsindex immerhin z. Tl. gleicht.

Die Energieaufnahmekurve hat, wie man bereits weiß, ihr Maximum etwa bei 160° , also eben beim Steilabfall der Frequenzkurve. Während die Frequenzkurve in unserer Darstellung $\lg \nu$ gegen $1/T$ im Normalfall — „normale Dispersion“ — mit T steigt, fällt sie bei Beginn der S-Anomalie äußerst steil ab, um dann nach einem sehr flachen Minimum wieder anzusteigen, später vermutlich wieder linear.

Interessant ist jetzt noch der Vergleich des Minimums bei Schwefel, wo die Frequenz über eine gewisse Strecke sich nicht viel ändert, mit dem bei Helium nahe dem Lambdapunkt. Auch da geht die Frequenz bei Helium II durch ein wenn auch seichtes Maximum und fällt steil zum Lambdapunkt ab, bis sie kurz oberhalb von ihm in die logarithmische Gerade von Helium I übergeht.

War bei Schwefel das logarithmische Maximum scharf, während das Minimum sich über einen breiten Temperaturbereich hinzieht, so ist dies bei Helium trotz aller sonstigen Ähnlichkeit beider Kurvenbilder umgekehrt: Hier ist das Maximum wenigstens über den Bereich 0.2°K ausgebreitet, Absturz und Minimum aber sind sehr scharf. Immerhin sind die relativen und übereinstimmungsmäßigen Breiten der Bereiche nicht so gering. Man wird die Vermutung prüfen, ob Schwefel im Anomaliegebiet etwa durch Drucksteigerung zum Erstarren zu bringen ist, und überhaupt verfolgen, wieweit Schwefel und Helium füreinander Modell stehen können, ob es sich um eine mehr äußerliche oder um eine tiefergehende Analogie beider Fälle handelt. Die merkliche, wenn auch schon bei Schwefel sehr kleine Umwandlungswärme u. a. m. scheint einen wesentlicheren Unterschied auszumachen. Doch haben wir es hier nur mit Tatsachen und Ähnlichkeiten, nicht mit Deutungen zu tun.

Man ist versucht, wegen der Assoziationsneigung des Wassers bei ihm auch eine Analogie zu Schwefel, wenn auch in sehr abgeschwächter Form, zu vermuten, und wegen gewisser Dampfdruckanalogien zwischen Wasser und Helium — so verschieden auch diese beiden Stoffe in ihren Elementarteilchen sind — fände man ja ohnehin in manchem das Wasser in Gesellschaft des

Heliums. Man braucht ja auch nur an die bei He wie bei H_2O auftretende Dichteanomalie zu denken.

3) Wasser: Es ist schon deshalb zu berechnen, weil man hier für Dampfdruck wie Reibung Zahlen hat, die zu den genauesten gehören, mindestens bis 100° , und insbesondere auch im Gebiet der Dichteanomalie. Mit $\log \nu$ gegen $1/T$ erhält man zwischen 0° und 100° vier genaue Gerade, die bei 275° , bei 280.4° , bei 293° und bei 313° K jeweils aneinander stoßen, jede mit 5 bis 8 Punkten belegt, jeweils bei höherer Temperatur etwas weniger geneigt als bei tieferer. Es ist möglich, aber ganz ungewiß, daß die Übergangsstellen zu anderen T -Koeffizienten — denn Knicke werden es nicht sein — mit dem Ausgleichungsverfahren der η -Messungen (Landolt-Börnstein, 5. Aufl.) zusammenhängen und nicht reell sind. Auffallend glatt ist die Gerade in der Umgebung der Dichteanomalie, und unterhalb schließt sich bei 275° der stärkste „Knick“ an; zwischen ihm und 273° streuen die Punkte stärker als sonst, was hier mit Dampfdruck-Unsicherheiten zusammenhängen wird.

Die Zahlwerte der η -Frequenzen bei Wasser steigen von 3.415×10^5 bei 0° bis auf 3.592×10^8 bei 100° und auf 10^{11} über 300° , wo also die Größenordnung der Zahlen von Helium erreicht ist. Wieweit die Vermutung stimmt, daß die kritische η -Frequenz stets dieselbe Größenordnung haben wird, werden weitere Messungen und Berechnungen lehren.

4) Quecksilber (Landolt-Börnstein-Zahlen) liefert bei gleicher Auftragung wie Wasser eine ganz genaue Gerade von 40° bis 580° . Einzig die beiden Punkte bei 340° und 580° weichen, der eine nach oben, der letztere nach unten ganz unbedeutend ab. Man kann die Gerade auch bis zum Eispunkt fortsetzen, vermutlich innerhalb der Fehler; denn hier liegen die Dampfdrucke in den Tausendstel mm und darunter; vier Frequenzpunkte liegen da ganz wenig zu tief, einer zu hoch. Es befriedigt sehr, eine Flüssigkeitsreibung für einen so einfachen Fall zu einer so glatten und weitreichenden Deckung mit einer ganz einfachen und einfach deutbaren Funktion kommen zu sehen. Immerhin ist das Gebiet wegen der Höhe des kritischen Punktes übereinstimmungsmäßig beschränkt, so daß die Gerade, von da gesehen, an Bedeutung verliert. Deshalb ist es interessant, einen Stoff mit ganz tiefem kr. Punkt zu vergleichen, nahe diesem.

5) Kohlendioxyd: Dies ist der einzige Fall, wo Dampfdruck und Reibung bis nahe zum kritischen Punkt befriedigend sicher, wenn auch beide nicht sehr genau, gemessen sind. Der Flüssigkeitsast steigt von $T = 258$ aufwärts schwach beschleunigt an, um erst etwa 1° unter dem kritischen Punkt steil zum Rückkehrpunkt zu steigen, wo dann die Dampfkurve mit ähnlich steilem Fall stetig ansetzt. Die logarithmische Darstellung führt eben nur hinreichend tief unter T_k zur Geraden.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Geschwindigkeitskonstante von Zweier-Gas-Reaktionen wurde 1929 eine Beziehung von ihr zur Gasreibungskonstante gefunden.

Diese ist jetzt zur Definition einer Reibungsfrequenz Druck:Reibung benutzt worden. Diese Definition wird dann verallgemeinert zur Definierung anderer Reibungsfrequenzen, die auch Anschluß an die Relaxationszeit geben.

Einstweilen wird ein Sonderfall behandelt, für Sättigung Dampf-Flüssigkeit. Er definiert für jede von beiden Phasen eine Reibungsfrequenz im Definiertheitsbereich von η . Berechnet wird die für die Flüssigkeit $\nu_{\eta p}$. Außerhalb der Anomaliegebiete

(Lambdapunkt bei He, Zähigkeitsgebiet bei S) stellt analog wie beim Dampfdruck, aber besser im allgemeinen als bei ihm, der \log (Frequenz) gegen $1/T$ die Tatsachen durch eine Gerade dar. Die Frequenz $\nu_{\eta\bar{p}}$ wird für flüssiges He_I und He_{II} berechnet und gibt sehr kennzeichnende Kurvenbilder, wo man an anomale Dispersion erinnert wird. Die Darstellung durch die logarithmische Gerade ist sehr genau bei Hg vom Eispunkt bis 580°, soweit die Messungen reichen. Bei Wasser führt sie zu vier durch scheinbare Knicke getrennten, je für sich sehr genauen Geraden, die bei höherem T immer weniger geneigt liegen, als ob ein Steilabfall wie bei He oder S nahe sei; die größte „Knickung“ liegt nahe der Dichteanomalie. Alle diese „Knicke“ weit unter der kritischen Temperatur, wo die Krümmung nach oben dann einsetzen muß. Denn allgemein steigt $\log \nu_{\eta\bar{p}}$ hinreichend nahe bei T_K an, zuletzt sehr steil und in T_K senkrecht, um in die Dampf- η -Frequenz zu münden. Bei CO₂, dessen Dampfdruckkurve bekanntlich abnorm ist, tritt diese „kritische Krümmung“ verfrüht ein.

Die Reibungsfrequenz, deren physikalisch-chemische Bedeutung ich für Gase bereits aufgewiesen habe, liefert, wie diese Mitteilungen zeigen, auch für Flüssigkeiten Befunde, die ihre weitere Benutzung bei der Erforschung der Reibung und des flüssigen Zustandes empfehlen.

241. Max Samec: Über die Hydrolyse von Abbauprodukten der Stärke durch den *Bacillus macerans* und sein Enzym.

(Nach Versuchen von Franz Černigoj.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Lubiana (Italien).]

(Eingegangen am 11. November 1942.)

Die Schardinger-Dextrine haben nach K. Freudenberg¹⁾ eine cyclische Struktur. Für das α -Dextrin wurde der Molekülmfang eines Penta-, für das β -Dextrin der eines Hexasaccharides festgestellt. Die Tatsache, daß aus der Stärke cyclische Spaltprodukte gebildet werden, kann durch zwei Annahmen verstanden werden: Entweder sind im Stärkemolekül einzelne Kettenstücke ringförmig abgeschlossen, oder aber es kommt dem Enzym des *Bacillus macerans* außer einer amyloplastischen auch eine synthetische Wirkung zu. Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten könnte man durch das Studium der Hydrolyse von Stärke-Abbauprodukten durch den genannten *Bacillus* versuchen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben wir einerseits den *Bacillus* selbst auf den zu spaltenden Stärke-Derivaten gezogen, andererseits haben wir das nach der Vorschrift von M. Blinc²⁾ hergestellte *Macerans*-Enzym zur Wirkung gebracht. Als Substrat dienten uns Erythro- und Achrooproducte, welche mit Hilfe der α -Malzamyase erhalten wurden, außerdem aber als Vertreter der Erythrosbstanzen die mit β -Amylase erhaltene Erythrogranulose und das durch Säurewirkung hergestellte Amylodextrin A. Meyers. Da die Hauptbestandteile der Stärke konstitutionell verschieden sind, gingen wir für die Bereitung der Abbauprodukte außer vom Stärkekleister auch von den nicht verzweigten Anylosen und vom verzweigten Amylopektin aus. Alle Produkte wurden aus Kartoffelstärke hergestellt.

¹⁾ K. Freudenberg u. R. Jacobi, A. 518, 103 [1935]; K. Freudenberg u. K. Rapp, B. 69, 2041 [1936]; K. Freudenberg, G. Blomquist, L. Ewald u. K. Soff, B. 69, 1258 [1936]; K. Freudenberg, H. Boppel u. M. Meyer-Delius, Naturwiss. 26, 123 [1938].

²⁾ Arch. Mikrobiol. 12, 183 [1941].