

austausch nahelegte. Besonders charakteristische Beispiele dieser Art sind das 1-Oxy-anthrachinon und 1-Oxyflavon. Eine eingehende Prüfung dieser Fragen steht noch aus, aber es ist anzunehmen, daß sich noch in größerem Umfange Zusammenhänge nachweisen lassen.

Das vorliegende Referat sollte einen Überblick bieten über die beim Zustandekommen einer H-Bindung gegebenen Möglichkeiten und zeigen, daß diese Vorstellung nicht nur geeignet ist, bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften zu deuten, sondern auch für Konstitutionsaufklärungen, und zwar sowohl strukturchemischer als auch sterischer Art, von Bedeutung ist. Das Gebiet einschließlich seiner theoretischen Grundlagen ist in den letzten Jahren

im Ausland sehr stark bearbeitet und immer mehr erweitert worden. Es wird z. B. auch die Auffassung vertreten, daß die Querverbindungen, die in Cellulose, Eiweißstoffen usw. zwischen den einzelnen Molekülen bestehen, als H-Brücken zu formulieren sind. Es wäre wünschenswert, wenn der H-Bindung auch in Deutschland mehr Aufmerksamkeit entgegengebracht würde, als dies im allgemeinen bisher der Fall war<sup>19)</sup>. [A. 18.]

<sup>19)</sup> Eine umfangreiche Zusammenfassung der seitherigen Ergebnisse mit Literaturzusammenstellung hat Huggins (J. Org. Chemistry 1, 407 [1937]) gegeben. Vgl. auch Errera, Helv. chim. Acta 20, 1373 [1937], u. Lassettre, The Hydrogen Bond and Association, Chem. Reviews 20, 259 [1937].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Münchener Chemische Gesellschaft.

479. Sitzung, München, den 19. April 1939,  
im chemischen Universitätslaboratorium.

Vorsitzender: K. Clusius.

F. Wille: „Die Synthese der 1,4-Diketoadipinsäure und ihre biologische Bedeutung.“

Die 1,4-Diketoadipinsäure wurde vor einigen Jahren von E. Toenniessen und E. Brinkmann als Zwischenprodukt beim biologischen Abbau der Brenztraubensäure angenommen. Es gelang, den Ester dieser bisher unbekannten Säure durch Spaltung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters mit  $H_2O_2$  unter dem katalytischen Einfluß von  $OsO_4$  in guter Ausbeute zu erhalten. Entsprechend seinen Ketofunktionen gibt der Ester ein Bis-2,4-dinitrophenylhydrazone und ein Bisphenylhydrazone. Er schmilzt bei 98—100° und geht bei dieser Temperatur in die Dienolform, den 1,4-Dioxymuconsäure-dimethylester, über. In diesen beiden Verbindungen liegt der einfachste Fall von Keto-Enol-Tautomerie vor, in dem Keto- und Enolform rein isolierbar sind. Der Diketoester läßt sich mit Barytlauge leicht verseifen. Durch Eindampfen der von Ba befreiten Lösung erhält man ein Gemisch von Diketoadipinsäure und Dioxymuconsäure. Die Diketosäure spaltet beim Erhitzen über 110° langsam  $CO_2$  ab. Die Dioxymuconsäure zerstetzt sich bei 225—226°. Die letztere ist in kaltem Wasser schwer löslich, ihre wässrige Suspension reduziert Jod- und Methylenblaulösung. Hierdurch erinnert sie an die Reduktone, mit denen sie auch in ihrer Konstitution eine gewisse Ähnlichkeit aufweist; denn an Stelle der für jene

charakteristischen Gruppe  $\text{C}=\text{C}-\text{CO}$  ist die folgende

$\text{OH} \quad \text{OH}$

getreten:  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ , in der die Doppelbindung zwischen den beiden die OH-Gruppen tragenden C-Atomen durch ein konjugiertes System ersetzt ist. Beim Erwärmen löst sich die Dioxymuconsäure in Wasser und geht in die in Wasser leicht lösliche Diketosäure über, die das eben erwähnte Reduktionsvermögen nicht mehr besitzt. In den gelben alkalischen Lösungen der Diketosäure liegt ebenfalls die Dienolform vor. Sie nehmen rasch molekularen Sauerstoff auf. Mit Hilfe dieser Reaktion gelingt es, die Diketosäure quantitativ zu bestimmen.

Biologische Versuche mit Ratteniere, Rattenleber und Taubenbrustmuskel zeigten, daß die Diketosäure langsamer abgebaut wird als Brenztraubensäure. Es ist deshalb nicht wahrscheinlich, daß der Hauptabbauweg der Brenztraubensäure über die Diketoadipinsäure geht. Trotzdem ist aber die Möglichkeit, daß der Diketoadipinsäure eine physiologische Bedeutung zukommt, etwa als Vorstufe des Ornithins, nicht auszuschließen.

F. Lynen: „Über den Stoffwechsel der Hefe nach dem Einfrieren in flüssiger Luft.“

Wird Hefe in flüssiger Luft eingefroren, einige Zeit bei der tiefen Temperatur belassen und dann wieder aufgetaut, dann hat sie die Fähigkeit, Alkohol zu veratmen und Zucker zu vergären, nahezu vollständig verloren. Durch die Kältevorbehandlung wird die Membran der Hefe zerstört, so daß

die löslichen Inhaltsstoffe der Zelle bei der Messung (die Hefe wird in wässriger Suspension geschüttelt und der Gasstoffwechsel manometrisch verfolgt) sehr stark verdünnt werden. Da ein Teil dieser Stoffe integrierende Bestandteile des Atmungs- bzw. Gärungssystems sind, hat ihre Verdünnung das Versagen des ganzen Systems zur Folge. Wird daher bei der Messung des Stoffwechsels die gefrorene Hefe anstatt in Wasser in Hefekochsaft suspendiert, dann bleibt die Verdünnung der thermostabilen Komponenten aus, und es können nahezu die Umsatzgrößen der frischen Hefe erreicht werden.

Durch Zentrifugieren der aufgetauten Hefe kann eine Trennung in Zellsaft und Zelltrümmer durchgeführt werden. In beiden Fraktionen wurden die Alkoholapodehydrase und die Milchsäuredehydrase bestimmt. Dabei ergab sich, daß von ersterer 10% im Zellsaft (Lyo-Enzym) und 90% in den Zelltrümmern (Desmo-Enzym) vorliegen, während von der Milchsäuredehydrase nur 5% als Lyo-Enzym gefunden wurden.

Der Zellsaft ist mit dem Buchnerschen Preßsaft wesensgleich. Dementsprechend besitzt er auch die Fähigkeit, Zucker zu vergären. Er zeigt dabei die Besonderheiten der zellfreien Gärung: die lange Angärungsperiode, die starke Gärung, bis — bei Gegenwart ausreichender Phosphatmengen — ungefähr die der Hälfte des zugesetzten Zuckers entsprechende  $CO_2$ -Menge entbunden ist, und die langsame Gärperiode, die sich anschließt. Lebende Hefe zeigt dagegen nur eine kurze Angärungsperiode und daran anschließend eine gleichbleibende Gärung bis zum vollständigen Verbrauch der zugesetzten Glucose. Wodurch kommen diese Unterschiede in den Gärkurven zustande? In der lebenden Hefe kommen die Enzyme der Gärung in genau aufeinander abgestuften Mengen vor; die Verteilung des einzelnen Enzyms auf Lyo- und Desmoanteil kann jedoch sehr verschieden sein. Im Gefriersaft ist daher das Verhältnis der Enzyme zueinander gestört; manche Enzyme fehlen nahezu vollständig, da sie zum größten Teil in den Zelltrümmern als Desmo-Enzyme gebunden sind. Setzt man daher dem Gefriersaft die Zelltrümmer zu, welche die fehlenden Enzyme enthalten, dann werden die Mängel der zellfreien Gärung aufgehoben. Der Gärverlauf dieser Kombination zeigt große Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Gärung durch lebende Hefe.

### Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Colloquium am 2. Mai 1939.

Th. Schoon u. R. Haul: „Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen.“ (Vorgetragen von Th. Schoon.)

Theoretisch ist die Möglichkeit, Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen zu ermitteln, schon lange bekannt; jedoch ist bisher noch kein Verfahren beschrieben worden, nach dem eine solche Bestimmung in der Praxis durchzuführen wäre. Die Hauptschwierigkeit besteht dabei in der Feststellung der natürlichen Linienbreite (d. h. derjenigen Linienbreite, die ohne den Teilchengrößeneinfluß auf Grund der apparativen Anordnung auftreten würde) für die verbreiterte Interferenzen ergebende Substanz. Indem man ein Verfahren, das F. W. Jones<sup>1)</sup> für Röntgenstrahlen

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 166, 16 [1938].

ausgearbeitet hat, sinngemäß auf Elektronenstrahlen überträgt, ist es möglich, aus der Halbwertsbreite der scharfen Interferenzen einer Eichsubstanz die natürliche Linienbreite der untersuchten Substanz zu bestimmen. Als Anwendungsbeispiel diente eine Reihe von  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten, die durch Zersetzung und Oxydation von Eisencarbonyl bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren.

Ein Präparat, das bei hoher Temperatur entstanden war, wurde zudem mit Röntgenstrahlen untersucht. Aus der Verbreiterung von Röntgeninterferenzen und derjenigen von Elektroneninterferenzringen folgt etwa der gleiche Wert für die Größe der kohärent streuenden Bereiche bzw. der Primärkristallite. Bei den anderen Eisenoxyden, die als röntgenamorph bezeichnet werden können, wurde aus der Verbreiterung der Elektronenbeugungsringe festgestellt, daß die Größe der Kristallite mit abnehmender Herstellungstemperatur gegen einen Endwert von  $\sim 15$  Å konvergiert. Diese Teilchen dürften als die kleinsten geordneten Bereiche betrachtet werden können, die als Keime auftreten. Diese umfassen unter Zugrundelegung der bisher angenommenen Struktur des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\sim 8$  Elementarzellen, falls eine Struktur mit der doppelten Gitterkonstante anzunehmen ist<sup>2)</sup>, enthalten die Keime nur einen Elementarbereich. Die Kristallitgrößenbestimmung aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen läßt sich demnach noch für extrem kleine Kristallite verwenden, bei denen die Röntgenmethode praktisch versagt. Die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit liegen bei  $\sim 70$  Å nach größeren Teilchen und bei 10 Å nach unten.

**Aussprache.** Thießen: Die Größe der kleinsten Keime ist in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die bei Gold mit kolloidchemischen Methoden gefunden worden war. — Wührer: Bei solchen Substanzen können Gitterstörungen das Ergebnis der Teilchengrößenbestimmung verfälschen. — Haul: Es ist schwer, die Absorptionsverhältnisse richtig zu berücksichtigen, deswegen ist eine Gitterstörungsdiskussion nur mit großer Vorsicht möglich. — Vortr.: Bei den untersuchten Präparaten treten sicher Gitterstörungen auf, wie auch aus der Intensitätsdiskussion hervorgeht. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit periodischer Störungen, die allein die Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung verfälschen können, gering.

R. Haul u. Th. Schoon: „Zur Struktur der ferromagnetischen Modifikation des Eisen(III)-oxyds.“ (Vorgetragen von R. Haul.)

Es wurden zunächst die verschiedenen Methoden zur Darstellung von  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besprochen und die bisherigen Strukturvorstellungen eingehend und kritisch erörtert. Der Übergang von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , der durch Oxydation bei 200—300° erfolgt, wurde auf Grund des für beide Eisenoxyde praktisch identischen Röntgendiagramms von einigen Autoren anfangs so gedeutet, daß das Spinellgitter des Magnetits erhalten bleibt und pro Elementarzelle 4 Sauerstoffatome zusätzlich eingeschlossen würden.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_{24}\text{O}_{32} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$ . Gegen diese Auffassung besteht jedoch eine Reihe grundsätzlicher Bedenken (bez. Ionenradien, Koordinationszahl 5, Dichte u. a.), so daß von mehreren Forschern (Verwey, Hägg, Kordes) gleichzeitig und unabhängig eine neue Struktur angenommen wurde: Das Anionen-, also Sauerstoffionengitter bleibt unverändert erhalten, während im Metallionengitter eine der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprechende Anzahl Leerstellen auftritt:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_{24}\text{O}_{32} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_{21\frac{1}{2}}\text{O}_{32}$ . Eine experimentelle Stütze erhielten diese Vorstellungen kürzlich durch die Untersuchungen von Starke, der die bekannte Tatsache, daß die künstlich hergestellten Magnetite gegenüber der theoretischen Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  einen Mindergehalt an FeO, also bereits Leerstellen im Gitter aufweisen, in diesem Zusammenhang diskutierte. Es wurde nun die Frage geprüft, ob bei der bereits früher<sup>3)</sup> genauer untersuchten Darstellung des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch Oxydation von Eisenaerosolen (Fe-Lichtbogen, Carbonylzersetzung) Präparate erhalten würden, die sich in ihrer Struktur von den durch Oxydation eines bereits unvollständigen Magnetitgitters entstandenen Eisenoxyden unterscheiden würden. Sowohl bezüglich der Gitterkonstanten als auch der Intensitätsverteilung der einzelnen Interferenzen konnten jedoch keine wesentlichen Unterschiede festgestellt.

<sup>2)</sup> Siehe den folgenden Vortrag von R. Haul.

<sup>3)</sup> A. Winkel u. R. Haul, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 823 [1938]; s. a. Haul, diese Ztschr. 51, 492 [1938].

werden. Hierbei wurde der gegenüber den bis dahin vorliegenden Gitterkonstantenbestimmungen abweichend niedrige, von Hägg angegebene Wert von 8,32 Å bestätigt.

Wesentlich für die Annahme und die Lage der Lehrstellen im Kationengitter des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist das Fehlen besonders der (111)-Interferenz. Diese Linie trat jedoch neben einer Reihe weiterer neuer Interferenzen bei den vorliegenden Untersuchungen zweifelsfrei auf. Eine Zuordnung dieser neuen Interferenzen gelingt nur dann, wenn man entweder gemischte Indices zuläßt und eine niedrige Symmetrie annimmt oder aber die Kantenlänge der Elementarzelle verdoppelt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den Feststellungen von Kordes über die Struktur des analogen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es erscheint notwendig, auf Grund dieser neuen Befunde die Struktur des  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  einer weiteren, eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

**Aussprache.** Jenckel: Können nicht auch Mischkristalle zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auftreten? — Vortr.: Die hier untersuchten Präparate sind reines  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99,7%). Daß bei der Oxydation des in der Struktur so ähnlichen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  intermedial eine Mischkristallbildung eintritt, ist sehr wahrscheinlich. — Thießen: Bei der Diskussion einer niedrigen Symmetrie wäre zu prüfen, wie weit diese mit der Heisenbergschen Bedingung für das Auftreten von Ferromagnetismus im Einklang steht.

## Universität Berlin.

Physikalisches Colloquium am 28. April 1939.

Schütze, Berlin: „Neuere technische Erfahrungen über das Cyclotron.“

Es wird zusammenfassend über die praktischen Erfahrungen mit Cyclotrons<sup>1)</sup> berichtet (in Amerika sind augenblicklich davon etwa 30 im Bau, unmittelbar betriebsfähig sind davon drei). Die in einem solchen Cyclotron bei beliebig vielen Umläufen erreichbare Teilchengeschwindigkeit scheint zunächst unbegrenzt groß zu sein. Tatsächlich treten aber schon Schwierigkeiten auf, sobald die relativistische Veränderlichkeit der Masse mit der Teilchengeschwindigkeit nicht mehr vernachlässigt werden kann; die Frequenz des Wechselfeldes beginnt dann dem Teilchen in steigendem Maße vorzuzeigen. Es ist nicht angängig, zwecks Kompensation dieses Effektes die Laufzeit der Teilchen durch Vergrößerung des Magnetfeldes nach außen hin abzukürzen, da erfahrungsgemäß das Magnetfeld nach außen hin sogar etwas abfallen muß, um den Teilchenstrahl zusammenzuhalten (Fokussierungswirkung). Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse kann man theoretisch eine wirklich erreichbare Höchstenergie berechnen, die bisher erreichten Höchstenergien kommen diesem berechneten Wert bereits ziemlich nahe. Um zu noch höheren Energien vorzudringen, hat Bethe<sup>2)</sup> den Vorschlag gemacht, unter Ausnutzung der auf den inneren Bahnen noch wirksamen Fokussierungseigenschaften des elektrostatischen Feldes anfangs mit zunehmendem Radius das Magnetfeld noch anwachsen zu lassen, um das Voreilen der Frequenz zu verhindern und erst in größerem Abstand von der Mitte des Cyclotrons (wenn die Fokussierungswirkung des elektrostatischen Feldes wegen der großen Teilchengeschwindigkeiten nicht mehr wirksam ist) ein langsam abfallendes Magnetfeld anzuschließen, um die damit verbundene magnetische Strahlfokussierung auszunutzen. Die Durchrechnung zeigte, daß man auf diesem Wege noch etwas mehr als das Doppelte der heute bereits erreichten Energien erhalten kann, also 12 MeV (Protonen) oder 30 MeV ( $\alpha$ -Strahlen) (bei Benutzung einer Hochfrequenzspannung von 100 kV); die Teilchenzahl wird dabei auf  $1/100$  der jetzt erreichbaren sinken.

Vortr. geht dann näher auf die Konstruktion der drei Hauptteile des Cyclotrons (Magnet, Ionenquelle, Hochfrequenzsender) ein.

**Magnet.** Die gewöhnlich benutzten Magnetfeldstärken sind von der Größenordnung 18000—19000 Gauß. Um mögliche Konstanz des Feldes über den ganzen Polschuh (besonders bezüglich der Lage des Joches) zu erreichen, sind die Magnetpole geeignet abzuschrägen. Die zeitliche Konstante

<sup>1)</sup> Beschreibung des Aufbaus eines Cyclotrons, vgl. diese Ztschr. 51, 21 u. 150 sowie 816 [1938].

<sup>2)</sup> Vgl. den kurzen Hinweis in Physic. Rev. 52, 1254 [1937].