

wonnene Atomfeld so zu retuschieren, daß sich bei der Integration der Schrödinger-Gleichung die richtigen Termwerte ergeben. Dieses Verfahren ist z. B. mit Erfolg von *Trumphy* angewandt worden, und bemerkenswerterweise stimmen die so erhaltenen f-Werte z. B. im Falle des Lithiums auch gut mit der Beobachtung überein, während die von *Fock* unter Berücksichtigung der Austauschkräfte, aber nicht mit den beobachteten Termwerten, sondern mit dem unretuschierten self consistent field gerechneten f-Werte, dies mit Ausnahme des Wertes für die erste Linie nicht tun.

Außerdem kann man der Polarisierung des Atomrumpfes durch das Leuchtelektron dann auf einfache Art Rechnung tragen, indem man den zur vierten Potenz des Kernabstandes proportionalen Zusatzterm außerhalb des Atomrumpfes zum Potential hinzufügt und durch einen geeigneten Exponentialfaktor dafür sorgt, daß dieser Zusatzterm im Atominnern verschwindet. Der Einfluß der Polarisation im Atominnern läßt sich noch nicht aus der Theorie entnehmen, wird aber bei der Retusche des Kernfeldes automatisch mit berücksichtigt.

Das vierte Colloquium hatte die *Elementumwandlungen im Innern der Sterne*²⁾ zum Gegenstand, über die Dr. von *Weizsäcker*, Berlin, referierte.

Die Beobachtung zeigt uns eine bestimmte Häufigkeitsverteilung der chemischen Elemente, deren Hauptzüge charakterisiert sind durch eine dominierende Häufigkeit des Wasserstoffs und wahrscheinlich auch des Heliums, dann durch eine verschwindend geringe Häufigkeit der im Periodischen System nächstfolgenden Elemente, während die Gruppe Kohlenstoff — Stickstoff — Sauerstoff bis Neon wieder verhältnismäßig häufig ist. Von da ab nimmt die Häufigkeit im großen gesehen stetig mit wachsender Ordnungszahl ab. Außerdem zeigt die Beobachtung, daß die Sterne und insbes. die Sonne über so große Zeiträume mit ziemlich gleichbleibender Helligkeit strahlen, daß die hierbei in den Raum herausgesandten Energiemengen keinesfalls durch chemische oder normale physikalische Prozesse (etwa langsame Kontraktion) frei gemacht sein können. Es muß daher im Innern der Sterne Energiequellen anderer Art geben, und es ist sehr wahrscheinlich, daß ständige Umwandlungen der Elemente die wahren Quellen dieser überaus großen Energiebeträge sind. Diese Umwandlungen sind in den letzten zwei Jahrzehnten unter Einsatz sehr großer experimenteller Mittel im Laboratorium untersucht worden, und es existiert auch eine Theorie dieser Prozesse, die das gesamte zurzeit bekannte experimentelle Material in einheitlicher Weise zusammenfaßt.

Die Anwendung dieser Theorie auf das Innere der Sterne hat nun ergeben, daß bei der Sonne und den ähnlich aufgebauten Sternen, die eine Mittelpunktstemperatur von etwa 15—25 Mio. Grad besitzen, der wesentliche Mechanismus von der folgenden Art ist: Ein Kohlenstoff-Atom lagert zweimal ein Proton an und sendet zwischendurch ein Positron aus. Das Ergebnis ist ein Stickstoff-Kern. Dieser lagert nun wieder ein Proton an mit nachfolgender Aussendung eines Positrons; nach nochmaligem Eindringen eines Protons zerfällt indessen der Kern in einen Helium-Kern und einen Kohlenstoff-Kern. Das Gesamtergebnis dieser Reaktionskette ist also die Umwandlung von vier Protonen in einen Helium-Kern. Dabei wird fast 1% der Masse der Protonen als kinetische Energie der ausgesandten Teilchen frei. Dieser Cyclus deckt die Strahlung der Sonne z. B. für reichlich eine Milliarde Jahre, falls nur 1% der Sonnenmasse umgewandelt wird. Das systematische Studium der im Sterninneren zu erwartenden Kernprozesse hat weiterhin gelehrt, daß alle Reaktionen der Kerne Lithium bis Bor schon bei einer Temperatur von 10 Mio. Grad zum raschen Abbau dieser Elemente auf Helium führen. Dies wird auch der Grund für ihre Seltenheit im Kosmos sein. Ferner können wahrscheinlich bei dieser Temperatur auch die Protonen schon miteinander reagieren, wobei ebenfalls Helium entsteht. Die Elemente schwerer als Sauerstoff dagegen benötigen wesentlich höhere Temperaturen, um mit den Protonen zu reagieren. Das relative Mischungsverhältnis dieser Elemente wird sich daher im Sterninneren kaum ändern können.

Für den Hauptteil der Sterne, die sog. Hauptreihensterne, reichen die beschriebenen Prozesse als Energiequellen aus. Für die überdichten Weißen Zwerge braucht man wegen ihrer geringen Leuchtkraft keine besonderen Energiequellen anzunehmen. Die Sterne von hoher Leuchtkraft und großem Radius dagegen, die „Riesen“, bieten der Theorie besondere Schwierigkeiten, die noch nicht behoben werden konnten. Wahrscheinlich sind die Riesen sehr alte Sterne, und dann müßten sie einen überdichten, vielleicht aus Neutronen bestehenden Kern aufweisen, wenn die gegenwärtige Theorie der Energieerzeugung nicht noch irgendwelche Prozesse übersehen hat. Dies ist aber kaum anzunehmen. Daß die Riesen, wie es der Fall zu sein scheint, einen gewissen Minimalwert der Masse besitzen, könnte mit der geschilderten Eigentümlichkeit des Aufbaus zusammenhängen.

Eine Art Kernprozesse, die erst in jüngster Zeit untersucht worden ist, beruht darauf, daß beim β -Zerfall Neutrinos einen erheblichen Teil der Energie mit sich führen können, die das Elektron bei seinem vorherigen Eindringen in den Kern mitbrachte. Nach einer neueren Untersuchung von *Gamow* scheint es denkbar, daß diese Vorgänge für die Deutung einer extrem hellen Klasse von

Neuen Sternen, der Supernovae, wichtig sind; für die gewöhnlichen Novae dürften sie aus verschiedenen Gründen ohne Belang sein. Da diese Prozesse erst bei Temperaturen oberhalb 90 Mio. Grad in Gang kommen, spielen sie für die normalen Sterne sicher keine Rolle.

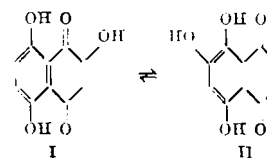
Die auf der Kopenhagener Arbeitswoche behandelten Probleme (vgl. Einleitung) bieten besonders schöne Beispiele für den innigen Zusammenhang zwischen Physik und Astrophysik. Beide haben sich in den letzten Jahrzehnten zum beiderseitigen Nutzen in vielfacher Weise befruchtet.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

233. Sitzung am 24. November 1941.

Dr. K. Wallenfels, Heidelberg: *Über die Naphthochinonfarbstoffe der Seeigeln.*

Die Ovarien des Seeigels *Arbacia pustulosa* sind tiefrot gefärbt. Der Farbstoff, das Echinochrom, besitzt biologische Wirkung als Gamon. Es aktiviert die Spermatozoen noch in einer Verdünnung von 1:2,5 Milliarden³⁾. Der Farbstoff hat die Konstitution eines Penta-oxy-äthyl-naphthochinons⁴⁾. Aus den Stacheln derselben Art wurde ein ähnlich gebauter tieferer Farbstoff isoliert, der ein Penta-oxy-acetyl-naphthochinon darstellt⁵⁾. Bei anderen Arten von Seeigeln wurden noch weitere Stachelfarbstoffe, wahrscheinlich ähnlichen Baues, aufgefunden. — Oxynaphthochinone können in verschiedenen tautomeren Formen vorliegen. Vom Naphthopurpurin sollte es 2 Isomere I und II geben.



Es wurde aber bisher nur eine Form erhalten, die je nach den Bedingungen als I oder II reagiert. Man kann I und II auch als Grenzformeln eines mesomeren Zustandes auffassen, bei welchem dem Wasserstoff der peri-OH-Gruppen kein fester Platz zugewiesen werden kann. Echinochrom kann in 6 verschiedenen tautomeren Formen existieren, in welchen es als 1,2-, 1,4-, 2,6-Naphthochinon aufzufassen ist. Bei den Acetylnaphthochinonen vom Typ des Stachelfarbstoffs ergibt sich eine weitere Komplikation durch Enolisierung der CO-Gruppe der Seitenkette. Auch haben diese Verbindungen als o-Oxy-acetophenone die Möglichkeit zur Bildung eines weiteren Chelatringes. Die Hydrierung von 2-Acetyl-3-oxy-naphthochinon zeigt, daß bei verschiedenem pH verschiedene tautomere Formen bevorzugt sind.

Auch das Redoxpotential kann zur Aufklärung solcher Konstitutionsfragen herangezogen werden. Substitution von Naphthochinon führt je nach Art und Ort zu einer bestimmten Erniedrigung des Potentials. Bei Einführung mehrerer Substituenten addiert sich die Wirkung sehr regelmäßig. So kommt es, daß mit steigender Substitution das Potential schnell negativer wird. Echinochrom hat daher ein extrem negatives Potential, das aber infolge der großen Zersetzlichkeit der Leukoverbindung nicht genau gemessen werden kann. Das von *Cannan* gemessene Potential von 0,1995 V⁶⁾, das an einem noch unreinen Präparat gemessen wurde, ist sicher noch um etwa 100 mV zu positiv. pH-Messungen an Seeigeleiern zeigen, daß die reduzierende Kraft der Zellen nicht ausreicht, um die Reduktion zum Leukofarbstoff durchzuführen. Dies führte zur Aufdeckung eines anderen Mechanismus der Oxydo-Reduktion des Echinochroms. Echinochrom ist selbst Reduktionsmittel. Es vermag an geeignete Acceptoren wie p-Benzochinon oder 2,6-Dichlorphenol-indophenol u. a. 2 Atome Wasserstoff abzugeben. Das Dehydroechinochrom entspricht dem Naphthodichinon, das man erhält, wenn man Naphthazarin mit Bleitetraacetat dehydriert⁷⁾. Wie dieses ist es hellgelb gefärbt. Es läßt sich durch Ascorbinsäure, Glutathion, Hydrazobenzol oder H₂S wieder zur tieffarbigem „Leukostufe“ reduzieren. Das Potential dieser Oxydo-Reduktion liegt in der Gegend von 0 bei pH 7, also im selben Bereich wie das der meisten biologischen Redoxsysteme.

Bei der Untersuchung der Frage, mit welchem Oxydationsmittel die Eizelle Echinochrom dehydrieren kann, hat man an H₂O₂ gedacht, da in den Seeigeleiern gelbes Ferment nachgewiesen ist und daher sicher H₂O₂ entsteht. H₂O₂ ist jedoch ohne jede Wirkung auf Echinochrom. Fügt man jedoch etwas Peroxydase (aus Meerrettich) hinzu, so bleicht die Lösung sofort aus, die tiefrote Farbe geht in Hellgelb über. Der Vorgang läßt sich stufenphotometrisch verfolgen, das pH-Optimum liegt im selben schwachsauren Bereich wie bei der Oxydation von Hydrochinon. Die Rückverwandlung ins rote Echinochrom gelingt wieder mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

³⁾ R. Kuhn, diese Ztschr. 53, 1 [1940].

⁴⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1407 [1939].

⁵⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, ebenda 74, 1594 [1941].

⁶⁾ L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, Berlin 1933; Nord-Weidenhagen, Handbuch der Enzymologie, Stuttgart 1940.

⁷⁾ Zahn u. Oehwat, Liebigs Ann. Chem. 462, 72 [1928].

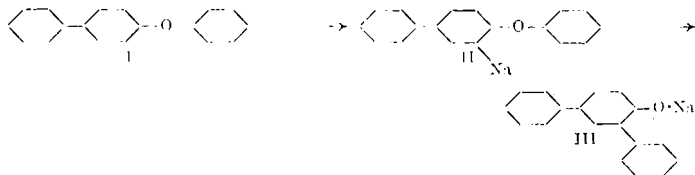
Der Pyridinextrakt aus Seeigeleiern zeigt nach der Entfärbung des Echinochroms mit Natriumdithionit dieselben scharfen Hämochromogenbanden wie pflanzliche Peroxydase bei gleicher Behandlung. Peroxydase ist in Seeigeleiern mehrfach nachgewiesen worden⁸⁾. Es besteht daher die Möglichkeit, daß dem Echinochrom eine biologische Bedeutung nicht nur als Befruchtungsstoff, sondern auch als Katalysator der Atmung der Eier und der Embryonen zukommt.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

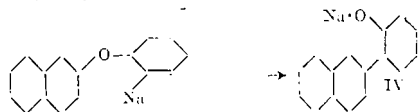
Colloquium am 28. November 1941.

A. Lüttringhaus, Greifswald: *Neue Umsetzungen alkaliorganischer Verbindungen.*

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Anlagerungs-, Wasserstoffaustausch- und Umlagerungsreaktionen von Lithium- und natriumorganischen Verbindungen wird in Fortsetzung früherer Arbeiten speziell die Umlagerung von Diaryläthern in o-Aryl-phenole über die o-Natrium-Verbindungen behandelt. Während, wie früher mitgeteilt⁹⁾, 2-Phenoxy-biphenyl dabei 2,6-Diphenyl-phenol liefert, geht das 3-Isomere in 2,5-Diphenyl-phenol, das 4-Phenoxy-biphenyl (I) über II in 2,4-Diphenyl-phenol (III) über:



Bei der Umlagerung der drei isomeren Äther verbleibt also der Sauerstoff stets am Biphenylrest, obgleich, wie beim 2-Phenoxybiphenyl gezeigt wurde, auch die isomeren Natriumverbindungen mit dem Natrium im Phenylrest auftreten. Diese reagieren aber extramolekular weiter. In der Konkurrenz um die lockende Wirkung auf die Bindung vom Sauerstoff zum anderen Substituenten dominieren der 2-, 3- und 4-Xenylrest über die Phenylgruppe. Auf die Parallele zur stärkeren Dissoziation des Hexaxenyläthers gegenüber dem Hexaphenyläther wird hingewiesen. Die Regel, daß der kleinere Arylrest vom Sauerstoff getrennt wird, gilt auch für den α -Naphthyl-phenyläther, denn dieser wird durch Phenylnatrium zu 2-Phenyl- α -naphthol umgelagert. Dagegen springt beim β -Naphthyl-phenyläther der Naphthylrest vom Sauerstoff ab, da bei dessen Umlagerung das 2-(β -Naphthyl)-phenol (IV) entsteht:



Die Konstitution aller dieser neuen Phenole mußte — bis auf das bekannte 2,5-Diphenyl-phenol — gesondert bewiesen werden.

Auch Thioäther zeigen prinzipiell die analoge Umlagerung. So liefert z. B. Diphenylsulfid o-Phenyl-thiophenol, jedoch ist das Hauptprodukt der Umsetzung mit Phenylnatrium merkwürdigerweise Diphenylsulfid. Der vermutliche Mechanismus dieser Dehydrierungsreaktion, die unter Natrium- oder Natriumhydrid-Abspaltung verläuft, wird diskutiert.

Zum Schluß werden die Beziehungen der geschilderten Isomerisationsreaktion zu den einfachen prototropen Umlagerungen sowie die allgemeine Bedeutung der Prototropie bei zahlreichen Umsetzungen erörtert.

Chemiker-Ausschuß

des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im NSBDT.

26. Vollsitzung am 25. November 1941 in Düsseldorf.

Prof. Dr. Ed. Houdremont, Dr. P. Klinger und Dr. G. Blaschczyk, Essen: *Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisencarbid¹⁰⁾.*

Eisencarbid zu isolieren, wurde schon oft versucht, zumeist mit Hilfe verdünnter nicht oxydierender Säuren. Die Nachprüfung der bekanntesten Säureisolierungsverfahren ergab, daß mit ihrer Hilfe eine quantitative Abtrennung des Eisencarbid unabhängig vom Gefügestand nicht möglich ist, da einmal der bei der Auflösung des Eisens auftretende naszierende Wasserstoff einen Teil des Carbidkohlenstoffes in gasförmige Kohlenwasserstoffe überführt und außerdem das isolierte Carbid durch die Säure zersetzt wird. Die bisher veröffentlichten elektrolytischen Isolierungsverfahren arbeiten zumeist auch mit saurem Elektrolyten, sind daher ebenfalls nicht einwandfrei; außerdem bewirkt vielfach der anodisch entwickelte Sauerstoff eine Oxydation der Carbide. Verff. haben ein elektrolytisches Verfahren zur Isolierung von Carbiden in neutralem Elektrolyten entwickelt, das die genannten Mängel nicht besitzt. Durch Trennung des Anodenraumes vom Kathodenraum, Verwendung einer Kaliumbromid enthaltenden Natriumcitratlösung als Anolyt,

in der eine Eisenhydroxydbildung nicht erfolgen kann, eines Kupferdrahtnetzes in Kupferbromidlösung als Kathode, laufende Erneuerung des Anolyten, sorgsame Überwachung des Anodenpotentials und Ausschluß der Luft während und nach der Isolierung bis zur Verbrennung bei der Kohlenstoffbestimmung war es möglich, den gesamten Kohlenstoff des untersuchten Stahles im Rückstand zu erfassen. Die so isolierten Rückstände enthielten 7–20% Kohle, die sich auf keinem chemischen oder physikalischen Wege in gebundene und ungebundene zerlegen ließen. Dieser Kohlenstoffgehalt hängt, wie sich aus zahlreichen Untersuchungen ergab, von der Wärmebehandlung, d. h. von der Gefügeausbildung des Stahles ab, derart, daß er sich fallend um so mehr dem Kohlenstoffgehalt des Eisencarbid Fe_3C nähert, je grobkörniger die Zementitausscheidungen des Gefüges sind. Nach weiterer Verbesserung des Isolierungsverfahrens gelang es, bei der Ablösung des isolierten Carbides von dem unangegriffenen Kern zwei Schichten zu trennen, eine äußere mit höherem Kohlenstoffgehalt und eine innere hellere mit dem Kohlenstoffgehalt des Zementits; dabei war an solchen Proben, deren Rückstand ungefähr die Zusammensetzung des Zementits hatte, die äußere Schicht sehr dünn, bei Proben, die einen kohlenstoffreichen Rückstand lieferten, dagegen viel dicker. Daraus folgt, daß in den kohlenstoffreicheren Rückständen nicht ein kohlenstoffreicherer Carbid, sondern freier durch sekundäre Zersetzung des primär freigelegten Carbids entstandener Kohlenstoff neben Zementit vorhanden ist. Je höher der Stahl angelassen, d. h. je gröber das ausgeschiedene Eisencarbid ist, um so weniger wird es bei der Isolierung zersetzt. Durch Herabsetzen der Stromstärke bei der Isolierung gelang es, die Zersetzung fast völlig zu vermeiden; dabei zeigte sich, daß die Stromstärke um so kleiner sein muß, je höher der Kohlenstoffgehalt des Stahles ist. Die analytisch gefundenen Unterschiede in den beiden Schichten der isolierten Rückstände, insbesondere das Vorhandensein zweier Phasen, konnten mit Hilfe des Elektronen-Übermikroskops und durch magnetische Messungen bestätigt werden. Das neue Isolierungsverfahren hat also gezeigt, daß in allen carbidischen Stählen der gesamte Kohlenstoff als Fe_3C vorliegt. Das war möglich, weil mit Hilfe dieses Verfahrens erstmalig der gesamte Kohlenstoff erfaßt werden konnte, gleichgültig ob er in Form von grobkörnigem, feinkörnigem oder gar lamellarem Zementit vorlag. Das Ziel ist, das Verfahren auch auf legierte Stähle anzuwenden. Der Anfang wurde bereits in einigen Silicium- und Chromstählen gemacht.

Dr. H. Kempf, Duisburg-Hamborn: *Die Schnellbestimmung von Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium im Roheisen.*

Bei der Eisen- und Stahlerzeugung sind vielfach in kürzester Zeit durchgeführte quantitative Analysen von größtem Wert. Wie in der vorjährigen Vollversammlung berichtet wurde, ist es in Amerika mit Hilfe der Spektralanalyse gelungen, zu erstaunlich kurzen Analysenzeiten zu kommen¹¹⁾. Den Laboratorien der August-Thyssen-Hütte wurde die Aufgabe gestellt, die Analyse des Roheisens so zu beschleunigen, daß noch vor Beendigung der Blasezeit im Converter die Ergebnisse vorliegen. Die Lösung dieser Aufgabe gelang mit Hilfe normaler chemischer Verfahren durch geschickte Organisation und gewisse Verbesserungen an sich bekannter Arbeitsweisen. Es ist in den Thyssen-Laboratorien heute möglich, in 6 min die Elemente Mangan, Phosphor, Schwefel, Silicium und Kohlenstoff bei gleicher Genauigkeit zu bestimmen. Hinsichtlich Probenahme und Aufbereitung der Probe sind 9 min erforderlich. Modernste technische Einrichtungen, wie z. B. Rohrpostbeförderung der Proben, Fernschreiber zur Übermittlung der Ergebnisse, dazu eine Anordnung der benutzten Geräte, die jeden überflüssigen Weg vermeidet, tragen zur Erreichung einer derartigen Leistung bei. So sind, um einige Punkte der Arbeitsweise zu nennen, die Analysenwaagen nicht, wie sonst üblich, in einem besonderen Wägeraum untergebracht. Sie werden statt dessen durch ein Gehäuse, das dauernd von reiner Luft durchspült wird, vor dem Eintritt korrodierender Dämpfe geschützt. Zur Beschleunigung des Lösens wird die Probe sehr fein pulverisiert und auf ein Sieb von 6400 Maschen/cm² gegeben, so daß nur die feinsten Anteile verwandt werden. Die Bestimmung des Siliciums, die sonst die längste Zeit in Anspruch nimmt, wird durch Verwendung von Überchlorsäure bestimmter Konzentration als Lösungs- und Entwässerungsmittel und durch Veraschen des Kieselsäurefilters im Sauerstoffstrom beschleunigt. Den Gefahren des Arbeitens mit Überchlorsäure wird durch Verwendung von durch Sekuritglas und Maschendraht gesicherten Abzugsscheiben, Berieselung des Abzugskanals und durch Vermeidung hoher Säurekonzentrationen begegnet.

Die Arbeitsweise der geschilderten Schnellanalyse wurde in einem Film überzeugend dargestellt.

In der anschließenden Aussprache teilt Dr. A. Seuthe (Dortmund-Iserlohn-Hüttenverein A.-G., Dortmund) mit, daß auch in seinem Laboratorium kürzlich neue Schnellverfahren entwickelt worden sind; es handelt sich hierbei um die Bestimmungen von Chrom und Phosphor, die ebenfalls mit Hilfe von Überchlorsäure¹²⁾ durchgeführt werden. Die Bestimmung des Chroms im Eisen dauert 7 und im Stahl 6½ min, Phosphor wird im Stahl in 7 min bestimmt.

⁸⁾ Pitotti, Publ. Staz. zool. Napoli 17, 193 [1939].

⁹⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Süß, Liebigs Ann. Chem. 542, 241 [1939].

¹⁰⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsher. 4, 311 [1941]; Auszug in Arch. Eisenhüttenwes. 15, 257 [1941/1942].

¹¹⁾ H. Kaiser, diese Ztschr. 54, 39 [1941]; vgl. Stahl u. Eisen 61, 35 [1941].

¹²⁾ A. Seuthe u. E. Schaefer, Die Anwendung von Überchlorsäure im Eisenhüttenlaboratorium, Arch. Eisenhüttenwes. 10, 549 [1937].