

Die auf dem Wasserbade getrocknete Kontaktmasse bringt man in den Kontakt-
raum (K) des elektrisch geheizten Ofens. Die Führung des Wasserstoff-Ölsäure-ester-
Gemisches gewährleistet eine gleichmäßige Temperatur im Kontaktraum. Nach be-
endeter Reduktion des Kontaktes läßt man bei 270—280° den Ölsäure-äthylester im
Wasserstoffstrom zutropfen. In den gut gekühlten Vorlagen scheidet sich eine schnee-
weiße Krystallmasse ab, die zu 80—90% aus Oktadecylalkohol besteht, der ent-
weder durch fraktionierte Destillation oder durch Umkrystallisieren gereinigt wird.

Hydrierung von Ricinusöl.

200 g Ricinusöl werden mit 10 g eines Kobalt-Katalysators versetzt,
der durch Reduktion von basischem Kobaltcarbonat im Wasserstoffstrom
bei 325—350° hergestellt ist. Das Öl-Kontakt-Gemisch wird in einer 1-l-Dreh-
bombe solange mit Wasserstoff von 200 Atm. bei 220° behandelt, bis keine
Druckabnahme mehr bemerkbar ist. Das Reaktionsprodukt zeigt eine sehr
niedrige Verseifungszahl und ist farblos. Nach dem Abtrennen des Kataly-
sators durch Filtration in der Wärme wird das Produkt der Vakuum-Destilla-
tion bei ca. 15 mm Druck unterworfen.

Hierbei erhält man Oktadecylalkohol (Sdp.₁₅ 210°) in einer Ausbeute
von 17%, bezogen auf das Reaktionsprodukt, die der Menge der olefinischen
oder paraffinischen Carbonsäuren mit 18 C-Atomen im Ausgangsmaterial
entspricht. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist Oktadekandiol
(Schmp. 65—66°, Sdp.₉ 223°), das in einer Menge von 75% des Reaktions-
produktes anfällt und aus der zugehörigen Ricinolsäure bzw. ihrem Glycerid
durch Hydrierung der Carboxylgruppe unter Erhaltung der alkoholischen
Hydroxylgruppe des Ausgangsmaterials entstanden ist.

Den HHrn. Dr. Huttner und Dr. W. Schmidt danke ich für wertvolle
Mitarbeit.

Ludwigshafen am Rhein, Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie
A.-G., im Juni 1931.

324. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, II. Mitteil.¹⁾: H. Kautsky, A. Hirsch, W. Baumeister: Photo- luminescenz fluorescierender Farbstoffe an Grenzflächen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg; vorgetragen am 28. Mai 1931 auf der
Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien.]

(Eingegangen am 29. Juni 1931.)

Die 1. Mitteilung¹⁾ befaßte sich mit Energie-Übertragungen an äußerst
reaktionsfähigen Grenzflächen, die bei ihrer Oxydation selbst die wirksamen
Energie-Beträge zu Leuchtvorgängen oder chemischen Umwandlungen
liefern. Ein vereinfachter Vergleich mit biologischen Grenzflächen-Vorgängen
regte zur Synthese und Untersuchung von Systemen an, in denen wenig
reaktionsfähige Oberflächen Träger isolierter Gruppen oder Moleküle sind,
die katalytisch wirken oder die Energie absorbiertes Strahlung umzuwandeln
vermögen. Fluoreszierende Farbstoffe sind in beiden Richtungen wirksam.
Sie sind ausgezeichnete Photo-sensibilisatoren, und wenn sie in Gegenwart

¹⁾ I. Mitteil.: B. 64, 1610 [1931].

von Sauerstoff belichtet werden, auch kräftige Oxydations-Katalysatoren (photodynamische Wirkung)²⁾.

Die große biologische Bedeutung fluoreszierender, an Grenzflächen gebundener Farbstoffe (Chlorophyll, Porphyrine, die emissions-fähigen Stoffe der Bioluminescenz u. a.) legt es nahe, allgemein das Verhalten adsorbierter, emissions-fähiger Farbstoff-Moleküle unter ganz einfachen Bedingungen an Grenzflächen zu untersuchen.

Luminescenz und Sauerstoff-Übertragung sind nur in Lösungen eingehender beobachtet worden, also in sehr komplizierten Systemen, die einem Herausarbeiten der einzelnen Teilprozesse große Schwierigkeiten entgegenzusetzen. Das Wichtigste ist die Wahl einfachster, sauberer Versuchs-Bedingungen. Diese sind gegeben durch räumliche Festlegung und energetische Isolierung einzelner Farbstoff-Moleküle an ausgedehnten Grenzflächen, unter Ausschaltung aller fremden Einflüsse wie Wasser, Luft usw. Dann erst ist es möglich, den Einfluß der verschiedensten Faktoren, des Lichtes, des Wassers und der Luft usw. einzeln planmäßig zu untersuchen und eine Grundlage für die Synthese auch komplizierterer Systeme zu schaffen. Die in dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich lediglich auf die Fluorescenz und Phosphorescenz evakuierter Farbstoff-Adsorbate.

1. Die Darstellung der Farbstoff-Adsorbate.

Als Adsorbentien wurden feste, möglichst klare Gele in zerkleinertem Zustand gewählt. Diese Art ist günstig für die Fluorescenz-Beobachtung. Als saures Adsorbens kam vor allem Kieselsäure in Betracht, als basisches Aluminiumhydroxyd. Nach längerem Durchprobieren benutzten wir ausschließlich Silica-Gel E, weitporig, Korngröße 1–2 mm der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen. Ein Gehalt an Eisenoxyd, der dem Gel eine bräunliche Färbung erteilt, wurde durch Auskochen mit konz. Saperensäure und langes, gründliches Auswaschen mit ammoniak-haltigem und reinem Wasser praktisch vollkommen entfernt. Das trockne, gereinigte Gel ist rein weiß und evakuiert völlig glasklar. Das Aluminiumhydroxyd-Gel, von gleicher Herkunft wie das Silicagel, bestand aus durchscheinenden Stücken, die auf 1–2 mm zerkleinert und in dieser Form verwendet wurden. Die überwiegende Zahl der adsorbierten Farbstoffe war basisch, so daß das Silicagel als Adsorbens im Vordergrund stand.

Eine große Anzahl von Farbstoffen der verschiedensten Klassen wurde untersucht. Soweit sie nicht in reinem krystallisiertem Zustand zugänglich waren, wurden sie gereinigt und umkrystallisiert. Von ihnen wurden Lösungen hergestellt, die 5 Millimol im Liter enthielten. Nur von dem schwerer löslichen Isochinolinrot mußte man verdünntere Ausgangslösungen machen. Außer den Farbstoffen wurde als fluoreszierender anorganischer Stoff auch Uranyl-nitrat an Silica-Gel adsorbiert.

Zur Darstellung der Adsorbate werden 10 g der luft-trocknen Adsorbentien Silica-Gel oder Aluminiumhydroxyd in 100 ccm der Farbstofflösungen bestimmter Konzentrationen eingetragen und unter öfterem Umschütteln einige Stunden zum Adsorptions-Ausgleich belassen. Die Konzentrations-Bereiche der Lösungen, aus denen der Farbstoff heraus adsorbiert wurde,

²⁾ Eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten über die sauerstoff-übertragende Wirkung fluoreszierender Farbstoffe findet sich bei H. Gaffron, B. 60, 2229 [1927].

liegen zwischen 0.005 Millimol = 1 ccm hinzugefügter Farbstofflösung als niederster Konzentration und 0.1 Millimol = 20 ccm als höchster Konzentration. Normalerweise wurden 0.025 Millimol auf 10 g Adsorbens verwendet. Bei den höheren Konzentrationen ist der Farbstoff meist sichtbar in der über dem Adsorbat stehenden Lösung vorhanden. Die Adsorbate werden mehrmals mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich zur Befreiung von anhaftenden Gasen und Wasserdampf in einem Röhrchen (Fig. 1) im Hochvakuum 2 Stdn. lang bei ca. 150° ausgepumpt. Dann wird der kleine Apparat, dessen Kölbchen aus einem nicht fluoreszierenden, dünnen Reagensglas besteht, von der Pumpe fortgenommen und kann zur Belichtungs-Vorrichtung gebracht werden. Ein längeres Evakuieren führt keine merkbare Änderung in den Eigenschaften der Präparate herbei. Diese so dargestellten, evakuierten Adsorbate sind der experimentelle Ausgangspunkt unserer Untersuchungen.

2. Die Photoluminescenz der Farbstoff-Adsorbate.

Die Fluorescenz tritt an allen evakuierten Adsorbaten, besonders aber an denen sehr hell fluoreszierender Farbstoffe, wie Fluorescein, Rhodaminen, Isochinolinrot, Acridinfarbstoffen usw., schon im Tageslicht stark hervor. Sie gleicht in der Farbe weitgehend der Fluorescenz der entsprechenden Lösungen. Meist wurde die Analysen-Quarzlampe (Heraeus) für vergleichende Beobachtungen benutzt.

Belichtet man ein Trypaflavin-Silica-Gel-Adsorbat mit einer Bogenlampe oder auch schon mit gewöhnlichem Tageslicht und verdunkelt plötzlich, so leuchten die Präparate im Dunklen wunderbar hell noch ca. 10 Sek. lang fort. Sie phosphorescieren. Die blaugrüne Phosphorescenz des Trypaflavins ist unmittelbar nach dem Verdunkeln nicht sehr viel schwächer als die Emission während der Belichtung. Die Helligkeit fällt rasch ab. Ein schwaches Nachleuchten ist jedoch noch nach 1–2 Min. zu beobachten. Von allen bisher untersuchten Farbstoff-Adsorbaten phosphorescieren die des Trypaflavins am hellsten. Nicht viel geringer ist die Phosphorescenz-Helligkeit und -Dauer von anderen Acridinfarbstoffen (Benzoflavin, Euchrysin, Acridingelb usw.), von Rhodulingelb und besonders von Fluorescein an Aluminiumhydroxyd. Die Farbe der Phosphorescenz gleicht der Fluorescenz der entsprechenden Adsorbate. Es ist zu erwarten, daß bei verschiedenen Farbstoffen die Lebensdauer der Anregungszustände sehr verschieden sein wird, so daß manche Farbstoffe ein Nachleuchten von kürzerer Zeitdauer, als sie mit dem bloßen Auge feststellbar ist, zeigen werden. Deshalb wurde ein einfaches Phosphoroskop gebaut (Fig. 2).

Der Apparat (Fig. 2) besteht aus einer innen und außen geschwärzten Messing-Trommel, die gewissermaßen als Kreisel in zwei Achatspitzen-Lagern läuft. Sie ist in zwei Kammern geteilt, beide mit Schlitzen versehen, von denen die unteren gegenüber den oberen um eine Schlitzbreite verschoben sind. Die Trommel dreht sich in einem ebenfalls geschwärzten Zylinder, der ca. 1 mm von der rotierenden Zylinderwand entfernt ist. An dem Außenzylinder befinden sich 3 Schlitze. Bei A und B sind an diese Schlitze zylindrische Rohre angelötet, bei C ein kurzes, der Schlitzform angepaßtes, ovales Rohr, welches durch die Rückwand gelegt ist. Der ganze Apparat ist durch Stellschrauben in der Grundplatte genau senkrecht einzustellen. Der Antrieb der Trommel erfolgt durch Preßluft, die aus einer engen ovalen Düse gegen das Schaufelrad R bläst und dieses in rasche Umdrehung versetzt. Die Zahl der Umdrehungen kann, roh geschätzt, auf 30 000

pro Minute und mehr, gesteigert werden. Wenn bei A Licht durch die Trommel fällt (punktierte Linie), wird ein Gegenstand G, der gegen die Umgebung lichtdicht abgeschlossen sein kann, beleuchtet und zur Phosphoreszenz erregt. Nach B kann in diesem Augenblick von G aus kein Licht kommen, denn wenn A dem Licht Durchtritt gestattet, ist B verschlossen und umgekehrt. Die Dauer des Nachleuchtens ergibt sich aus der Geschwindigkeit der Aufeinanderfolge der Schlitze, also aus

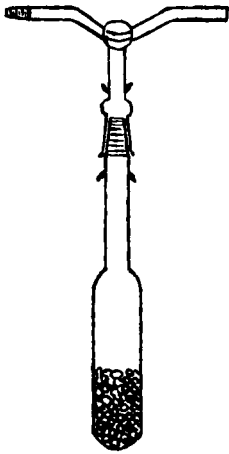


Fig. 1.

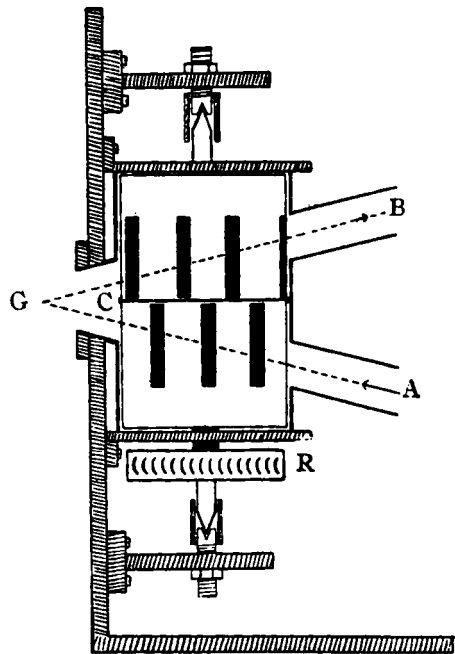


Fig. 2.

der Umdrehungszahl der Trommel pro Minute. Man kann so noch Phosphoreszenzen von ca. 0.001—0.0001 Sek. beobachten. Von einer Eichung des Apparates haben wir, bei den rein qualitativen Versuchen, die uns vorläufig genügen, abgesehen.

Bei einem Isochinolinrot-Silica-Gel ist die orangegelbe Phosphoreszenz mit bloßem Auge gerade noch zu sehen. Im Phosphoroskop tritt sie bei geringster Umdrehung schon leuchtend hervor. Auch die weniger helle Phosphoreszenz von Pyronin G ist auf diese Weise zu sehen. Zur Beobachtung der hellen, smaragdgrünen Phosphoreszenz von Uranyl-Silica-Gel (das nicht zu weitgehend getrocknet sein darf) benötigt man schon hohe Tourenzahlen der Trommel. Helligkeit und Dauer des Nachleuchtens steht in keinem Zusammenhang mit der Helligkeit der Fluoreszenz der Farbstoffe. Die außerordentlich hell fluorescierenden Rhodamin-Adsorbate (Rhodamin B, Rhodamin G und Rhodamin S) zeigen auch bei den höchsten Umdrehungs-Geschwindigkeiten keine Spur eines Nachleuchtens. Das Gleiche gilt für die an Aluminiumhydroxyd adsorbierten, schwach fluorescierenden, halogen-substituierten Fluoresceine, wie Eosin, Phloxin, Erythrosin und Rose Bengale.

Ein schwaches Nachleuchten ist fast immer auch bei den Adsorbaten nicht phosphoreszenz-fähiger Farbstoffe mit bloßem Auge wahrzunehmen. Es beruht auf der geringen, bläulichen Eigen-Phosphoreszenz der Gele. Sie läßt sich leicht von den Farbstoff-Phosphoreszenzen unterscheiden.

Wir sind der Meinung, daß die oft lange Lebensdauer verschiedener Anregungszustände der adsorbierten, belichteten Farbstoff-Moleküle eine Eigenschaft ist, die in der Konstitution der an der Grenzfläche isolierten Farbstoff-Moleküle begründet und nicht der Art der chemischen Bindung an die Grenzfläche zuzuschreiben ist. Das geht daraus hervor, daß auch an anderen, z. B. organischen Grenzflächen sich die Farbstoffe bezüglich Dauer und Helligkeit der Phosphoreszenz in gleiche Reihe wie beim Silica-Gel ordnen.

Die hier beschriebenen Phosphore unterscheiden sich im Bau und auch in ihrem wissenschaftlichen Verwendungsbereich wesentlich von den bekannten Farbstoff-Phosphoren. Bei den Borsäure-Phosphoren wird das dreidimensionale Eingeschlossensein als Vorbedingung für die Phosphoreszenz angesehen. Nicht viel anders ist es bei den Zucker- und den Alkohol-Phosphoren³⁾. Bei unseren phosphoreszierenden Adsorbaten sind die Farbstoff-Moleküle an eine Grenzfläche gebunden und äußeren Einflüssen vollkommen frei zugänglich. Das ist die wesentliche Vorbedingung zur Untersuchung verschiedener Einflüsse wie Wasser, Sauerstoff usw. auf die angeregten Moleküle. Bei den bisher bekannten Phosphoren sind die Träger der Lumineszenz unzugänglich eingeschlossen.

Die Tatsache der Phosphoreszenz läßt darauf schließen, daß die Kieselsäure- und Aluminiumhydroxyd-Grenzflächen, an welchen die Farbstoffe einzeln fixiert sind, als Energie-Isolatoren wirken. Sie vermögen den angeregten Farbstoff-Molekülen kaum Schwingungs-Energie zu entziehen und dadurch ihre Lebensdauer zu kürzen.

Die Phosphoreszenz-Helligkeit und -Dauer der evakuierten Adsorbate ist abhängig von der Konzentration des Farbstoffes und sehr stark von der Temperatur.

Einfluß der Temperatur.

Sehr mannigfaltig sind die Erscheinungen, die bei Temperatur-Änderungen zu beobachten sind. Erwärmen vermindert stark die Phosphoreszenz-Dauer. Geringe Temperatur-Steigerungen üben schon einen starken Einfluß aus, so daß z. B. nach kurzem Belichten mit konzentriertem Bogenlicht an der stärkst belichteten Stelle die Phosphoreszenz so rasch abklingt, daß ein dunkler Fleck zu sehen ist, umgeben von der länger dauernden Phosphoreszenz der schwächer belichteten, demnach kälteren Teile. Beim Abkühlen nimmt Dauer und Helligkeit der Phosphoreszenz zu. Beobachtet man die Phosphoreszenz bei der Temperatur der flüssigen Luft, so ist man überrascht, eine völlig neue, viel langwelligere Emissions-Farbe zu sehen. Auch die Fluoreszenz ist, wenn auch in weit geringerem Maße, langwelliger geworden. Die Dauer der Phosphoreszenz ist auf das Doppelte bis Dreifache gegenüber der bei gewöhnlicher Temperatur erhöht. Ein Euchrysin-Adsorbat, welches bei 20° grüngelb leuchtet, strahlt in flüssiger Luft ein lange anhaltendes, tiefrotes Phosphoreszenz-Licht aus. Die bei gewöhnlicher Temperatur emittierten Banden verschwinden zum größten Teil, und neue längerwellige Banden treten auf. Die Anregungszustände, die den Hauptteil der Emission bei 20° bestimmen, sind bei -180° eingefroren. Erwärmt man nämlich rasch das rot phosphoreszierende Adsorbat

³⁾ P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Auflage.

auf Zimmer-Temperatur, so schlägt die Farbe der Phosphoreszenz wieder nach grüngelb um; die Lebensdauer der eingefrorenen Zustände wird verkürzt; sie leuchten aus. Das hier beschriebene Verhalten des Euchrysin ist bei allen untersuchten phosphoreszierenden Farbstoffen zu finden. Selbst bei solchen, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum phosphorescieren, wie Auramin, kann man bei tiefer Temperatur eine Phosphoreszenz beobachten, die wesentlich langwelliger ist, als die seiner Fluoreszenz bei 20°. Die langwelligen Energie-Stufen der Emission treten allgemein erst bei sehr tiefer Temperatur stark als Phosphoreszenz in Erscheinung, wenn die kurzwelligen bereits eine große Beständigkeit besitzen.

Beobachtungen, wie sie hier an Farbstoff-Adsorbaten gemacht wurden, sind bei den Alkohol-, Borsäure-, Zucker-Phosphoren usw. bekannt. Bei ihnen ist das Hervortreten langwelliger Banden beim Abkühlen mit flüssiger Luft gefunden worden (progressive Phosphoreszenz, Lösungs-Spektren)⁴). Die Fähigkeit der Farbstoffe, überhaupt zu phosphorescieren, wird auf das Festwerden der Lösungsmittel zurückgeführt. Bei den Farbstoff-Adsorbaten ist bemerkenswert, daß die adsorptive Festlegung der Moleküle auf Grenzflächen vollkommen zur Hervorrufung der Phosphoreszenz genügt. Allerdings nur unter der Bedingung, daß Fremdstoffe, besonders Sauerstoff, völlig durch Evakuieren ausgeschlossen sind. (Über die Wechselwirkung von Sauerstoff mit angeregten Farbstoff-Molekülen, die an verschieden gebauten anorganischen und organischen Grenzflächen adsorbiert sind, werden die IV. und V. Mitteilung dieser Arbeitsfolge Auskunft geben.) Das Wesentlichste an den Farbstoff-Adsorbaten ist eben nicht, daß sie überhaupt phosphorescieren, sondern daß in ihnen der Einfluß der verschiedensten Faktoren auf die freiliegenden, angeregten Moleküle untersucht werden kann.

Einfluß der Konzentration.

An Adsorbaten mit geringem Farbstoff-Gehalt beobachten wir ein Raumleuchten bei Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die Gel-Stückchen leuchten in ihrer ganzen Masse. Bei hohen Konzentrationen ist wegen der starken Absorption das Leuchten auf die äußere Oberfläche der Teilchen beschränkt und nach längeren Wellenlängen verschoben. Die Fluoreszenz nimmt dabei nicht wesentlich an Helligkeit ab, die Phosphoreszenz wird aber stark zeitlich verkürzt. Die Verschiebung der Fluoreszenz nach rot bei höheren Konzentrationen adsorbierten Farbstoffs ist besonders schön am Euchrysin zu beobachten. Sie gleicht völlig den Erscheinungen bei der Konzentrations-Zunahme in Lösungen. Sehr verd. Adsorbate leuchten grüngelb, konzentriertere gelb, und eine weitere Konzentrations-Zunahme verschiebt die Emissions-Farbe schließlich nach rot.

Bei einem Vergleich der fluoreszierenden Gel-Stückchen mit ungefähr gleich großen Tropfen fluoreszierender, wäßriger oder alkohol. Lösungen derselben Farbstoffe verschiedenster Konzentration sieht man die Gel-Stückchen immer außerordentlich viel heller fluorescieren als die Tropfen. Der fluoreszenz-verniedernde Einfluß der meisten Lösungsmittel fällt bei den evakuierten Adsorbaten fort. Es handelt sich aber nicht nur darum; denn wenn die Gel-Stückchen auch mit Flüssigkeit getränkt werden, leuchten

⁴) P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl., S. 230ff.

sie zwar geringer als die evakuierten Adsorbate, aber immer noch wesentlich heller als vergleichbare Tropfen. Vorausgesetzt ist natürlich, daß der Farbstoff des Adsorbates durch die Flüssigkeit nicht heruntergelöst wird. Bekanntlich haben wir in Lösungen außer dem fluorescenz-verniedrigenden Einfluß der Lösungsmittel-Moleküle einen zweiten, die Intensität stark herabsetzenden Einfluß durch die auslöschenden Zusammenstöße angeregter Farbstoff-Moleküle mit gleichartigen unangeregten. Zusammenstöße gleichartiger Moleküle scheinen, der Fluorescenz-Ausbeute bei hohen Konzentrationen nach zu schließen, durch die adsorptive Bindung an den Grenzflächen auch in Gegenwart von Wasser weitgehend vermieden zu sein. Dadurch wird die Frage aufgeworfen, in welcher Art die Farbstoff-Moleküle an die Grenzflächen gebunden sind, und wie weit sie in Gegenwart von Wasser in ihrer Beweglichkeit innerhalb der Grenzfläche gehemmt sind. Diese Frage ist wichtig in Hinblick auf die Bindung biologischer, fluoreszierender Farbstoffe an Grenzflächen, auf ihre Beziehung zu anderen, an dieselbe Grenzfläche gebundenen Molekülen, auf die Lebensdauer ihrer Anregungszustände und auf die Energie-Ausbeute des von ihnen absorbierten Lichtes. Wir haben deshalb eine Untersuchung in dieser Richtung angestellt. Sie ist der Inhalt einer folgenden Mitteilung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. In gleicher Weise auch der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg.

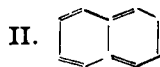
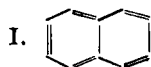
325. Nobuo Nakata:

Versuche zur Frage des Naphthalin-Modells.

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

(Eingegangen am 6. Juli 1931.)

Über die Feinstruktur des Naphthalin-Systems besteht trotz zahlreicher, bisher schon diskutierter Vorschläge keine endgültige Klarheit. Aus den Untersuchungen von Bragg¹⁾ weiß man, daß das Naphthalin ein zentrosymmetrisches Gebilde ist; wie aber in diesem Gebilde die 5 vorhandenen Doppelbindungen verteilt sind, ist noch unentschieden. v. Auwers und seine Mitarbeiter²⁾ haben auf Grund ausgedehnter spektrochemischer Untersuchungen die Formel I bevorzugt, haben aber die Annahme hinzugefügt, daß sie kein statisches Modell darstellt, sondern mit Formel II äquivalent ist (in dem Sinne, wie die beiden nach der starren Kekulé'schen



¹⁾ W. H. u. W. L. Bragg, X-rays and crystal structure, 5. Aufl., S. 230ff. Vergl. E. Bergmann u. Mark, B. 62, 750 [1929]. Die Braggsche Auffassung hat Mack, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2468 [1925], durch Bestimmung der mittleren Querschnittsfläche des Moleküls bestätigt.

²⁾ v. Auwers u. Frühling, A. 422, 192 [1920]; v. Auwers u. Krollpfeiffer, A. 480, 230 [1923].