

sicher größer als die üblichen Verweilzeiten im angeregten Zustand angenommen werden.

Wenn sich die Existenz eines solchen Elektronenenergie-Speicherungseffektes im Einzelmolekül bestätigen sollte, dann wäre eine weitere Möglichkeit gegeben, bisher nicht verständliche Energiewanderungen zwischen den Molekülen zu diskutieren.

Wie weit hier Zusammenhänge oder Widersprüche mit der Auffassung in der Arbeit von Lewis und Calvin⁶, welche Beziehungen zwischen den Befunden der Absorption und Fluoreszenz zu geben suchen, vorhanden sind, wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein.

⁶ G. N. Lewis u. M. Calvin, Chem. Reviews 25, 273 [1939].

Keto-Enol-Umwandlung des Acetessigesters im Gaszustand

Von GÜNTHER BRIEGLB und HANS REBELEIN

Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. 2a, 562—565 [1947]; eingegangen am 7. Juli 1947)

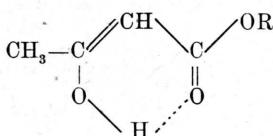
Es werden die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters und die Umwandlungswärmen erstmalig im *Gaszustand* im Temperaturbereich von 0° bis 180° C bestimmt. Der Enolgehalt ist im gasförmigen Zustand (52% bei 20°) viel größer als im flüssigen; er nimmt mit steigender Temperatur ab (14% bei 180°). Es werden die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen flüssiger Keto-Enol-Mischungen gemessen und die metastabilen Dampfzusammensetzungen, die mit flüssigen Mischungen verschiedenster K-E-Zusammensetzung im metastabilen Gleichgewicht sind.

Bis jetzt sind, vor allem durch die Arbeiten von K. H. Meyer¹, nur die Keto-Enol-Gleichgewichte im *flüssigen* Acetessigester bekannt geworden: bei 0° liegen 7,5% E, bei 80° 7,3% E und bei 178° 7,07% E vor, was im Mittel eine recht kleine Umwandlungswärme von $W_{fl} \approx 0,1$ kcal ergibt.

Gemäß:

$$W_{fl} = W_g + \text{Solv}_E - \text{Solv}_K, \quad (1)$$

geht in W_{fl} die Differenz der Solvatationswärmen der K- und E-Moleküle ein. Solv_K ist aber größer als Solv_E , da die polaren Gruppen von E *innerhalb* des Moleküls durch eine Ringbildung infolge einer Wasserstoffbrückenbindung abgesättigt sind:



Daher ist $W_g > W_{fl}$ (Tab. 1).

¹ K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 380, 212 [1911]; Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2720 [1911]; 47, 828 [1914]; K. H. Meyer u. W. Schoeller, ebenda 53, 1420 [1920]; K. H. Meyer u. H. Hopff, ebenda 54, 579 [1921]; L. Knorr, O. Rothe u. H. Averbeck, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1139 [1911]; P. Großmann, Z. physik. Chem. 109, 305 [1924].

I. Dampfdrucke und Verdampfungswärmen

Die Dampfdrucke der sorgfältig im Hochvakuum entlüfteten K-E-Mischungen sind in Abhängigkeit der Mol.-Prozent-Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 1 dargestellt. Man erhält eine lineare Abhängigkeit der $\log P_0$ -Werte von ξ , so daß man durch Extrapolation auf $\xi = 0$ bzw. 100% leicht die P_0 -Werte der sehr schwer darstellbaren *reinen* Komponenten erhält (Abb. 2).

Die aus den Dampfdrucken berechneten Verdampfungswärmen von K und E sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Experimentell ergab sich $Sdp_K = 179^\circ$, also mit $L_{179^\circ} = 11$ kcal $TK_K = 24,5$. Eine geradlinige Extrapolation der $\log P_0$ -Kurve für E auf $P_0 = 1$ Atm

² Es werden folgende Symbole verwendet: $A_T = -RT \ln k$ = maximale Nutzarbeit beim Übergang K → E; E = Enol, K = Keton; H = Enthalpieänderung beim Übergang K → E; k = Gleichgewichtskonstante E/K; Sdp = Siedepunkt bei $p = 1$ Atm (alle Temperaturangaben in Celsius-Graden); L = molare Verdampfungswärme; P_0 = Dampfdruck; ΔS = Entropieänderung beim Übergang K → E; Solv = Solvationswärme; T = absolut. Temp.; TK = Trouton-Konstante; W_g und W_{fl} = exotherme Umwandlungswärme von K → E im Gas- und im flüssigen Zustand; ξ = Mol.-% an E.

t $^{\circ}\text{C}$	L_E kcal	L_K kcal	W_g kcal	k_e (Gas)	$\%_E$	$A\mathcal{V}_T$ kcal	$T\Delta S$ kcal
0				1,7	a)	63	-0,3
20	9,1	12,8	3,8	1,1		52	-0,04
60	9,0	12,2	3,3	0,5		34	+0,4(0,5)
100	8,95	11,8	2,95	b)		24	+0,9(1,0)
140	8,9	11,4	2,6	0,2	c)	17	+1,3(1,5)
180	8,8	11,05	2,3	0,16		14	+1,7(2,0)

Tab. 1. a) Direkt gemessen, b) nach Gl. (2) berechnet aus den Verdampfungswärmen, c) W_g wurde als $\varphi(1/T)$ dargestellt und daraus k_T nach:

$$\log k_T = \frac{1}{4,57} \int_{1/T_0}^{1/T} W d\left(\frac{1}{T}\right) + \log k_{T_0},$$

aus dem k -Wert bei $T = 273^{\circ}\text{K}$ berechnet, d) berechnet mit der Näherungsgleichung: $A\mathcal{V}_T = H_{295} - T\Delta S_{295} = -3700 + T \cdot 12,6$.

mit $L_E = \text{konst} = 9,1$ kcal gäbe $\text{Sdp.}_E = 160^{\circ}$ und $TK_E = 21,2$. Wahrscheinlicher ist aber der etwas höhere Wert $\text{Sdp.}_E = 165^{\circ}$, der eine schwache T -Abhängigkeit von L mitberücksichtigt. Mit $L_{165^{\circ}} = 8,8$ kcal ergibt sich $TK_E = 20,2$.

Der im Vergleich zum E höhere Sdp. und die anomal hohe Trouton-Konstante des Ketons stehen im Einklang mit der im Gegensatz zu E stärkeren Neigung zur Assoziation.

Zur Darstellung von Estern mit hohem Enolgehalt (98%) wurde ein gegenüber den Angaben von K. H. Meyer modifiziertes, kontinuierliches, mehrstufiges Destillationsverfahren angewandt, das rasch und in großer Ausbeute Ester mit hohem Enolgehalt liefert.

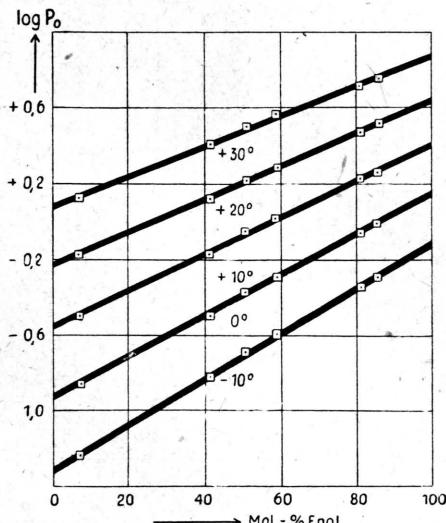


Abb. 1. $\log P_0$ als Funktion von ξ , bei verschiedenen Temperaturen.

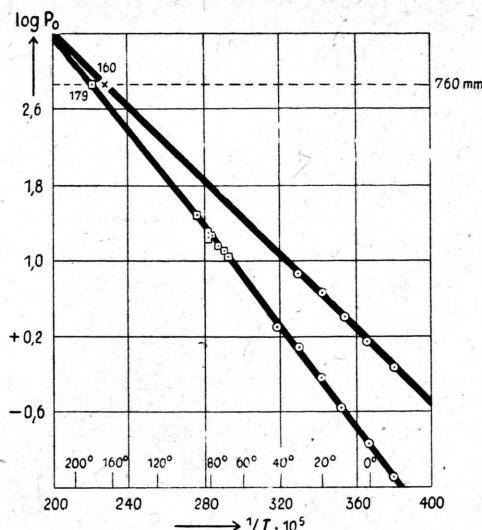


Abb. 2. $\log P_0$, $1/T$ von K (unten) und E (oben); ◎ aus Abb. 1 extrapoliert, □ direkte Messungen.

Es konnte kein Hg als Manometerflüssigkeit verwendet werden, da während der Druckmessungen sofort Gleichgewichtsester auf der Hg-Oberfläche kondensierte: Durch Katalyse des Hg bildet sich z. B. bei enolreichem Dampf K aus E; K und E kondensieren dann zusammen zu flüssigem Gleichgewichtsester. Es wurde daher als Manometerflüssigkeit im Hochvakuum ausgekochtes Hochvakuum-Spezialöl von Leybold verwendet. Ein Quarz-Spiral-Manometer war zu unempfindlich für die kleinen Drucke. Das Manometer wurde erst unmittelbar vor der Messung durch Öffnen eines Hahnes mit den K-E-Mischungen in Verbindung gebracht.

II. K-E-Gleichgewichte und Umwandlungswärmen im Gas bei verschiedenen Temperaturen

Man trennt im Hochvakuum den aus einem flüssigen K-E-Gemisch beliebiger Zusammensetzung entstehenden Dampf von der flüssigen Phase ab und sorgt durch genügend langes Sich-selbst-überlassen oder durch einen passenden Katalysator, daß sich das stabile, thermodynamische K-E-Gleichgewicht einstellt. Als sehr wirksamer Katalysator erwies sich Hg-Dampf in kleinster Verdünnung (Partialdruck 10^{-3} Torr). Kondensiert man den Gleichgewichts-Dampf³ rasch, so mißt man im Kondensat die stabile Zusammensetzung des Dampfes.

³ Das Hg wurde mittels eines Kunstgriffs durch ein besonderes Kondensationsgefäß dem Kondensat ferngehalten.

Der K-E-Gehalt wurde refraktometrisch bestimmt. Dazu wurde eine Eichkurve mit Hilfe des Bromtitrationsverfahrens nach K. H. Meyer aufgestellt, die mit der von K. H. Meyer vollständig übereinstimmte.

Wir konnten das thermodynamisch-stabile K-E-Gleichgewicht im Dampf mit Hg als Katalysator von der Seite des reinen Enols und des reinen Ketons aus einstellen. Es ergaben sich bei $t = 0^\circ$ $63 \pm 2\%$ E und bei $t = 20^\circ$ $51 \pm 2\%$ E⁴. Daraus berechnet sich eine Umwandlungswärme K → E im Dampf: $W_g = 3,9$ kcal (exotherm). Da, wie oben bereits gesagt, die Umwandlungswärme des K in E im flüssigen Zustand im Bereich von 0° bis 200° sehr klein ist (0,1 kcal), so kann nach der Beziehung:

$$W_g = W_{\text{fl}} + L_K - L_E \quad (2)$$

W_g auch aus $L_K - L_E$ berechnet werden (Tab. 1). Der aus ΔL zwischen 0° und 20° berechnete Wert W_g stimmt mit dem aus den gemessenen Gleichgewichten berechneten W -Wert überein.

Der stärkere Temperatur-Gang der Verdampfungswärmen beim Keton im Vergleich zum Enol steht mit dessen Assoziation im Zusammenhang. Der Enol-Gehalt im Dampf nimmt stark mit T ab. Die Zusammensetzung in der flüssigen Phase ändert sich nur wenig (vergl. oben). Der Einfluß des Entropie-Gliedes ist im Vergleich zur maximalen Nutzarbeit erheblich. Die Entropieabnahme beim Übergang vom Keton zum Enol steht offenbar mit der innermolekularen Ringbildung im Zusammenhang.

III. Das P_0 -ξ-Zustandsdiagramm des binären K-E-Systems

(Metastabile Dampfzusammensetzung über flüssigen K-E-Mischungen)

Man gibt dem Dampf, der sich über den flüssigen, streng *aseptischen* K-E-Mischungen einstellt, durch Fernhalten jeder Art von Katalysator und durch rasches Kondensieren im Hochvakuum *keine Möglichkeit* und *Zeit*, das innere, thermodynamisch-stabile Gleichgewicht einzustellen. Auf diese Weise gelingt es, diejenige Dampfzusammensetzung im Kondensat zu fixieren, die mit den

⁴ Diese Gleichgewichtslage entspricht der in Hexanlösung, wenn man die von K. H. Meyer bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Gleichgewichte auf die Konzentration Null extrapoliert. In Hexan als Lösungsmittel ist in verdünnten Lösungen der Molekularzustand des gelösten Stoffes dem im Gas vergleichbar, wie ganz allgemein auch andere, z.B. spektroskopische, Erfahrungen zeigen.

flüssigen Mischungen variabler Zusammensetzung im metastabilen Gleichgewicht ist. Man kommt so unter Verwendung der oben dargestellten Dampfdrucke zu dem Zustandsdiagramm Abb. 3, das sich auf 0° bezieht.

Die obere Kurve ist die Flüssigkeitskurve, die untere die Dampfkurve. Längs der Linie LL'G'G ist das K-E-System im inneren, stabilen Gleichgewicht, das vom Druck im kleinen Bereich prakt-

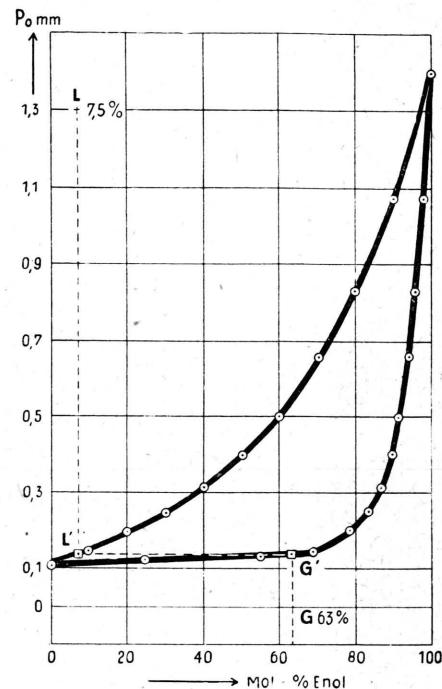


Abb. 3. Dampfdrucke der flüssigen Mischungen und die korrespondierende Dampfzusammensetzung als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen K-E-Mischungen bei 0° .

tisch unabhängig ist. Aus dem Zustandsdiagramm sind mühelos alle bei der Destillation von K-E-Mischungen beobachteten Phänomene abzulesen. Das Diagramm hat bei höheren Temperaturen den gleichen, qualitativen Charakter, nur daß die Dampfdrucke entsprechend höher liegen und das stabile K-E-Gleichgewicht zu niederen Enol-Konzentrationen verschoben ist. Charakteristisch ist für die Deutung aller Destillationsphänomene der auffallend starke Enol-Gehalt im Dampf, selbst bei kleinen Enol-Konzentrationen in der flüssigen Phase.

Unmittelbar mit der K-E-Umwandlung im Gaszustand im Zusammenhang steht folgender recht anschaulicher Versuch, der mühelos am Diagramm

Abb. 3 gedeutet werden kann: Enolhaltiger Ester (40—98-proz.), im Hochvakuum sorgfältig entlüftet, befindet sich in einem Kölbchen aus Quarz an der Hochvakuumapparatur und wird auf 0° gehalten. Man beobachtet dann eine dauernde Kondensation des Esterdampfes an den Wandungen des Rohres, mit dem das Kölbchen an die Hochvakuumapparatur angeschlossen ist, so daß — wie an einem Rückflußkühler — ständig Tropfen in das Kölbchen tropfen, obwohl das „Rückflußrohr“ Zimmertemperatur, also eine um 20° höhere Temperatur aufweist als der Ester im Kölbchen. Dies röhrt daher, daß über dem flüssigen Ester mit einem Enolgehalt > 7% die Zusammensetzung des zunächst weggehenden Dampfes > 63% E ist und das Enol sich daher z. Tl. in Keton

umwandelt. Der dadurch übersättigte Dampf kondensiert sich als Gleichgewichtester, bis schließlich der gesamte, ursprünglich an Enol hochprozentige flüssige Ester durch einen Kreislaufprozeß über den Dampf in Gleichgewichtester umgewandelt ist, obwohl der flüssige Ester streng aseptisch ist.

Systematische weitere Untersuchungen über K-E-Umwandlungen im Gaszustand, insbesondere Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeiten, der Aktivierungsenergien und der Wirkung verschiedener Katalysatoren in homogener Katalyse im Gas, konnten leider äußerer Umstände wegen vorerst nicht weitergeführt werden.

Zur Theorie der Massen-Häufigkeitsverteilung der Bruchstücke bei der spontanen Kernspaltung

Von ERICH BAGGE

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 2a, 565—568 [1947]; eingegangen am 28. Juli 1947)

Es wird gezeigt, daß bei der spontanen Kernspaltung die Teilung infolge des quantenmechanischen Tunneleffekts mit überwiegender Häufigkeit unsymmetrisch erfolgen muß. Hierbei erweist sich die Einführung der reduzierten Masse beider Bruchstücke in die Formel für die Durchlässigkeit des Gamow-Berges als entscheidend für das Auftreten des Häufigkeitsminimums bei symmetrischer Spaltung, während Spaltungen mit zu großer Verschiedenheit beider Massen nicht vorkommen können, weil dann beide Bruchstücke eine zu hohe Coulombsche Potentialschwelle zu durchsetzen haben. Das nach der Theorie zu erwartende Häufigkeitsmaximum der Spaltungen bei den Atomgewichten $A_1 = 95$ bzw. $A_2 = 140$ paßt genau zu den Beobachtungsergebnissen.

Bei den theoretischen Untersuchungen zur Uransspaltung blieb bisher die Frage völlig ungeklärt, weshalb die Teilung des Kerns mit überwiegender Häufigkeit in unsymmetrischer Weise^{1—9} erfolgt. Diese Beobachtungstatsache war um so unverständlich, als theoretische Abschätzungen von Flügge und v. Drost⁷, Meitner und Frisch⁸, Bohr und Wheeler⁹ ergaben, daß die bei symmetrischer Spaltung des Urankerns freiwerdende Energie am

größten ist, während sie mit zunehmender Unsymmetrie relativ stark abnimmt.

Man hätte danach zunächst erwartet, daß die energetisch begünstigte symmetrische Spaltung am häufigsten auftritt und daß sich, im ganzen gesehen, eine Massen-Häufigkeitsverteilung der Bruchstücke einstellt, welche bei den Massen in der Gegend von $A_1 = 118$ ein Maximum besitzt, und

¹ W. Jentschke u. F. Prankl, Z. Physik 119, 696 [1942].

² W. Böthe u. A. Flammersfeld, Naturwiss. 29, 194 [1941].

³ Veröff. d. Plutonium-Projekts. Rev. mod. Physics 18, 513 [1946] mit ausführl. Literatur-Verzeichnis.

⁴ S. Flügge u. G. v. Drost, Z. physik. Chem. (B) 42, 274 [1939].

⁵ L. Meitner u. O. R. Frisch, Nature [London] 143, 239 [1939].

⁶ N. Bohr u. I. A. Wheeler, Physic. Rev. 56, 426 [1939].

⁷ Bezüglich des experimentellen Materials verweisen wir auf die Arbeiten 2—9.

⁸ O. Hahn u. W. Strassmann, Naturwiss. 30, 324 [1942]; Z. Physik 121, 729 [1943]. Dort weitere Literatur.

⁹ T. Yasaki, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 37, 457 [1940]; Y. Nishina, T. Yasaki, R. Kimura u. M. Ikawa, Physic. Rev. 58, 660 [1940]; Nature [London] 146, 24 [1940]; Z. Physik 119, 195 [1942].