

Temperaturabhängigkeit der Keto-Enol-Gleichgewichte von α -Chlor- und α -Brom-Acetessigester im Gaszustand*

(Zugleich ein Beitrag zur Arndt-Martiusschen Theorie der K, E-Tautomerie)

Von G. Briegleb, W. Strohmeier u. I. Höhne

Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg

Es werden die Keto-Enol-Gleichgewichte von Cl- und Br-Acetessigester im Gaszustand bei verschiedenen T gemessen. Der Enolgehalt des Acetessigesters wird durch die Cl- und Br-Substitution zunehmend verringert. — Es wird die Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen bei der K, E-Umwandlung ermittelt und mit dem Substitutionseinfluß auf den

Enolgehalt in Zusammenhang gebracht. — Es werden die von Arndt und Martius geprägten Begriffe „enotrop“ und „prototrop“ Energie E_{en} und E_p durch ein allgemeines Energieschema erläutert und zugleich die Frage über den Einfluß der Mesomerieenergie und der Chelatinbindungsenergie behandelt. Daraus ergibt sich vom Standpunkt einer thermodynamischen Betrachtungsweise ein einfacher energetischer Zusammenhang zur Klärung der vor allem von Arndt und Martius mehr von chemischen Gesichtspunkten der diskutierten Frage, ob ein Zusammenhang zwischen Säurestärke des Enols und Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes zu erwarten ist. — Es werden Überlegungen angestellt, wie weit aus den experimentell bestimmmbaren Größen ΔG , ΔH und ΔS quantitative Schlüsse auf E_{en} und E_p und deren Veränderung bei Substitutionen gezogen werden können.

* Vgl. diese Z. 8b, 219 [1953].

BESPRECHUNGEN

Berliner Astronomisches Jahrbuch 1954. 179. Jahrgang. Herausgeber: Astronomisches Recheninstitut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Astronomisches Recheninstitut zu Heidelberg. Akademie-Verlag, Berlin, 1952. VIII, 458 S.; Preis kart. DM 12.—.

Der neue Band des Berliner Astronomischen Jahrbuches für 1954 steht seinen Benutzern schon ein Jahr vorher zur Verfügung. Inhalt und Ausstattung sind gegenüber 1953 nicht verändert. Am Schluß sind einige Druckfehlerberichtigungen für die beiden vorhergehenden Bände gegeben.

G. Elwert, Tübingen.

Ausgewählte Kapitel aus der Physik. Nach Vorlesungen an der Technischen Hochschule in Graz. Von K. W. Fritz Kohlrausch. In 5 Teilen:

- I. Teil: Mechanik. Zweite, verbesserte Auflage. 105 S. mit 35 Abb.; Preis DM 5.40.
 - II. Teil: Optik. 146 S. mit 73 Abb.; Preis DM 6.—.
 - III. Teil: Wärme. 127 S. mit 35 Abb.; Preis DM 6.—.
 - IV. Teil: Elektrizität. 253 S. mit 115 Abb.; Preis DM 9.60.
 - V. Teil: Aufbau der Materie. 306 S. mit 120 Abb., Preis kart. DM 13.50.
- Springer-Verlag, Wien, I. Teil 1951, II.—IV. Teil 1948. V. Teil 1949.

Die in den ersten vier Bändchen niedergelegten Bearbeitungen der Physik-Vorlesungen des Verf. sollten vor allem den Studierenden der ersten Nachkriegs-

semester dienen, als ein empfindlicher Lehrbuchmangel herrschte. Die Zusammenfassung des gewaltigen Stoffes auf so beschränktem Raum meisterte der Verf. aufs glücklichste dadurch, daß er jedem Band den „Mittelschul-Lehrstoff“ in Stichworten voranstellte und danach in einer historischen Übersicht sogleich zu den theoretischen Grundlagen vorstieß (z. B. in der Mechanik bis zur Relativitätstheorie, in der Elektrizität zur Maxwellschen Theorie einerseits, zur Atomtheorie andererseits). Die Hauptkapitel werden dadurch vom Elementaren entlastet und von vornherein auf ein verhältnismäßig hohes Niveau gestellt, wobei der ordnende theoretische Gesichtspunkt im allgemeinen vorherrscht. So wird Raum gewonnen, viele Fragen eingehender zu behandeln als in den meisten Lehrbüchern mittleren Umfangs. Hervorzuheben sind die zahlreichen, meist ausgezeichneten Zeichnungen, die auch schwierigere Verhältnisse übersichtlich darstellen (z. B. Feldlinienbilder oder Strahlengänge der geometrischen Optik). Die Bände eignen sich weniger zur Einführung, als vielmehr zur zusammenfassenden Rekapitulation des Gesamtstoffes der Physik (der Titel „ausgewählte Kapitel“ ist allzu bescheiden!); sie bieten in bezug auf knappe und prägnante Darstellung theoretischer Zusammenhänge eine Fülle von Anregungen.

Besondere Beachtung verlangt der V. Band, der aus einem Kolleg „Aufbau der Materie“ für Chemiker höherer Semester entstanden ist, aber weit darüber hinausgehen dürfte! Nach einem Einleitungskapitel über die Atomistik der Materie und der Elektrizität, die relativistische Mechanik und die Quantenphysik folgt ein Kapitel über die Elementarteilchen und das Rutherford'sche Atommodell, danach ein knapper aber durchaus moderner Überblick über den Aufbau der Atomkerne. Die beiden Hauptteile des Buches behandeln

dann den Aufbau der Atomhülle und der Moleküle, wobei dem Hörerkreis der zugrunde liegenden Vorlesung und gewiß auch der Neigung des Verfassers entsprechend das Schwergewicht auf dem Molekülbau liegt. Während die Behandlung der zweiatomigen Moleküle sich ganz auf die Spektren stützt, enthalten die 72 Seiten über mehratomige Moleküle zunächst eine eingehende atomtheoretisch begründete Darstellung der Bindungsarten, die auch auf die zwischenmolekularen Kräfte und damit auf Flüssigkeiten und Kristallgitter führt, und schließlich eine Besprechung aller wichtigeren Methoden zur Ermittlung der Moleküstruktur. Der Anhang bringt eine Reihe wertvoller Ergänzungen vor allem zu den knapper gehaltenen ersten Kapiteln. Trotz der durch die Fülle des Stoffes gebotenen Gedrängtheit vermittelt die Darstellungskunst des Verf. wirkliches Verständnis für die theoretischen Zusammenhänge und einen tiefen Einblick in die experimentellen Tatsachen, wozu wieder die instruktiven Zeichnungen, die Auswahl von photographischen Aufnahmen aus der Kernphysik sowie die vielen graphischen und tabellarischen Übersichten über quantitative Befunde erheblich beitragen – Eine höchst wertvolle Bereicherung der Lehrbuchliteratur, – und vor allem: auch für den Studenten erschwinglich!

E. Vogt, Marburg (Lahn).

Advances in Electronics. Band IV. Von L. Marton. Academic Press. Inc., New York, 1952. X, 344 S. mit 118 Abb.; Preis geb. § 7.80.

Der 4. Band für 1952 dieses bekannten Berichtsbuches enthält 7 Berichte über neuere Entwicklungen der letzten Zeit.

1. H. S. Massey behandelt die Streuung von Elektronen in festen Körpern. Die elastische, die unelastische Streuung, die Mehrfachstreuung und der Energieverlust werden theoretisch abgeleitet und mit der Erfahrung verglichen. Die Elektronenbeweglichkeit in Metallen, Legierungen und Halbleitern wird abgeleitet.

2. G. A. Morton beschreibt den Scintillationszähler. Der Elektronenvervielfacher, die Kristallphosphore und die Anwendungen des Zählers werden erklärt.

3. A. van der Ziel befaßt sich mit den Schwingungsscheinungen, ihrer Fourier-Analyse und der Anwendung der Theorie auf die Geräuscherzeugung der verschiedenen Rauschquellen von den Widerständen, Dioden und Trioden, Pentoden und Photozellen an bis zu den Kristall-Dioden und Transistoren. Das Empfängergeräusch wird behandelt.

4. C. V. L. Smith berichtet über die neuere Entwicklung der elektronischen Rechenmaschinen und behandelt besonders die „Whirlwind Storage tube“, eine Speicherröhre mit 2 Elektronenkanonen nach dem Sekundärelektronenprinzip, die 256 bits speichern kann und die „SEAC“, eine vom Bureau of Standards entwickelte Maschine, die mit Hg-Speicher arbeitet, wobei in den Schaltungen für die „logischen“ Operationen Kristalldioden verwendet werden und für die

Leistungszufuhr Tetroden mit Impulstransformatoren. Beide Anordnungen sind 1952 in Betrieb gekommen.

5. I. S. Donat schildert die Frequenz und Amplitudenmodulation von Magnetrons im stationären Betrieb.

6. W. F. Fromm behandelt den „Magnetic Airborne Detector“, der im Kriege zur Feststellung von U-Booten vom Flugzeug aus diente, indem die Störung, die das U-Boot im Erdmagnetfeld verursacht, gemessen wurde. Es wird dazu das „Saturable Core Magnetometer“ verwendet.

7. M. G. Pawley und W. E. Triest behandeln „Multichannel Radio Telemetering“, die Übertragung von Meßwerten eines Instruments auf drahtlosem Wege an eine Empfangsstation, wo diese Meßwerte registriert werden. Bei der großen Zahl zu übertragender Meßwerte z. B. von einem unbemannten Flugzeug oder einer Rakete aus, geschieht dies entweder durch „Frequenz Division Telementering“, bei dem jedes Instrument einen „Subcarrier“ frequenzmoduliert und alle diese „Subcarriers“ verschiedener Frequenz gemischt werden und dann noch das Ganze dem Sender frequenzmäßig aufmoduliert wird. Oder es geschieht durch „Time-Division-Telemetering“, wo für die Übertragung jedes Instrumentes diesem ein bestimmtes Zeitintervall zugewiesen wird, in dem es den Sender allein beeinflußt. Alle Instrumente werden nacheinander rasch ein- und ausgeschaltet und erzeugen Impulse, die hochfrequent übertragen werden.

Das Buch ist kurz und klar geschrieben und kann jedem Interessenten nur bestens empfohlen werden.

W. O. Schumann, München.

Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Von H. Ewald u. H. Hintenberger. Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1952. 288 S. mit 133 Abb.; Preis geb. DM 25.60.

Das vorliegende Buch gibt einen umfassenden Überblick über den derzeitigen Stand der Massenspektroskopie. Seit der letzten, erweiterten Auflage von Aston's grundlegendem Werk sind so viele neue Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen, daß deren zusammenfassende Darstellung dringend notwendig wurde. Es fehlte zwar nicht an kürzeren Referaten, doch konnten diese naturgemäß nur einen kleinen Teil der umfangreichen Literatur behandeln.

Das neue Buch enthält nach einem kurzen geschichtlichen Überblick eine ausführliche Behandlung der elektronenoptischen Eigenschaften der Ablenksysteme, soweit deren Kenntnis zum Verständnis der Konstruktion der modernen Massenspektroskope nötig ist. Die altbewährten Apparate sind mit allen technischen Details sehr ausführlich und anschaulich beschrieben. Aber auch die noch im Entwicklungsstadium befindlichen, neuen Apparate wurden behandelt. Ein Großteil des Buches befaßt sich mit den verschiedenen Anwendungen der Massenspektroskopie. Zu deren ursprünglichen Hauptaufgaben, nämlich der Bestimmung der Isotopenmassen und der relativen Häufigkeiten, kommen nun laufend zahlreiche neue Anwen-

dungen auf anderen Gebieten hinzu. Unter vielen anderen seien z. B. erwähnt: 1. In der Physik, zur Untersuchung von Kernumwandlungen. 2. In der Chemie, als Analyseninstrument, zur Untersuchung von Dissoziationsprozessen und metastabilen Ionen. 3. In der Medizin und Biologie, zur laufenden Überwachung des Stoffwechsels während der Narkose, zur Untersuchung über die Wirkung von Medikamenten und für Biosynthesen. 4. In der Geologie zu Altersbestimmungen.

Die klare und allgemein verständliche Darstellung vermittelt auch dem Nichtphysiker einen guten Überblick über die derzeitige Leistungsfähigkeit der Massenspektroskopie. Für den Fachmann werden die zahlreichen Literaturhinweise, die bis 1951 berücksichtigt wurden, besonders wertvoll sein.

R. Herzog, Wien.

Structure Reports for 1949. Vol. 12. General Editor

A. J. C. Wilson. Section Editors C. S. Barrett, J. M. Bijvoet und J. Montheath Robertson. Published for the International Union of Crystallography by N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij, Utrecht, 1952. VIII, 478 S. mit zahlreichen Abb.; Preis hfl 45.—.

Von etwa 1000 Kristallphasen werden neu gewonnene Daten mitgeteilt. Gegenüber dem von K. Herrmann bearbeiteten Band von 1939 bedeutet das eine Vergrößerung des Umfangs um 60%. Die oben genannten Herausgeber sind dieselben wie beim vorausgegangenen Band 11. Sie wurden wieder unterstützt von über 30 Referenten. Gegenüber dem S.R. 11 wurde manches verbessert, weitere Verbesserungswünsche seien kurz angeführt.

Bei der Überschrift der Referate sollte man zum Gebrauch der alten Strukturberichte zurückkehren: In der ersten Zeile *Formel und Name* der Phase. Hinsichtlich der Schreibweise metallischer Phasen, über die einiges zu sagen wäre, sei auf einen Aufsatz des Referenten „Zur Bezeichnung mehrkomponentiger Metallphasen“ verwiesen, der demnächst in der Z. Metallkde. erscheint. Dort wird die Beifügung eines Struktursymbols zum Formelsymbol vorgeschlagen. Man würde also bereits in der ersten Zeile, was für eine Struktur bearbeitet wurde. Nun möchte man gern wissen, welcher Autor über die Phase gearbeitet hat und alsdann Näheres über die Überschrift der Arbeit usw. Ferner interessiert man sich dafür, ob es sich um die Bestimmung einer neuen Struktur handelt, oder um erstmalige Zuordnung einer Phase zu einem bereits bekannten Strukturtyp bzw. Strukturfamilie, oder um Verbesserung bekannter Parameter einer Struktur. Dies könnte durch einen evtl. Zusatz zur Überschrift der Arbeit erzielt werden. Erst dann interessiert die Angabe der Struktur. (Diese geschieht im wesentlichen wie in den alten Strukturberichten.) — Im Verlauf des Referats werden die Autoren meistens mit römischen Buchstaben zitiert. Weniger zeitraubend für den Leser erscheint die Angabe des Autornamens nebst nötigenfalls der Jahreszahl der Arbeit. Auch mit „idem“ und „ibidem“ sollte man möglichst sparsam umgehen. — Den Referenten ist eine kri-

tische Stellungnahme zur referierten Arbeit möglich. Das war auch in den früheren Strukturberichten so, nur wußte man früher, *wer* kritisierte. Um das auch bei den neuen Berichten zu ermöglichen, sollte der Name des Referenten am Schluß des Referats genannt werden (vgl. Naturwiss. 39, 333 [1952]). Dies würde auch die Beurteilung des Referats erleichtern. Die Qualität der Referate ist im allgemeinen gut, jedoch wurden auch mangelhafte bzw. fehlerhafte Referate gefunden, was ebenfalls die Nennung des Referenten notwendig erscheinen läßt. — Im neuen Band werden verschiedentlich Arbeiten referiert, die keine Experimentalberichte sind, sondern theoretische Überlegungen enthalten (z. B. UH₃, Zn-Al, Cu-Zn). Die Frage, ob solche Arbeiten in den Strukturberichten referiert werden sollen, ist nicht leicht zu beantworten. Entschließt man sich jedoch dazu, dann sollten auch alle Arbeiten, die Überlegungen zur Kristallchemie enthalten, referiert werden. — Die Strukturberichte bzw. Structure Reports haben ihre feste Stellung in der Literatur über die Struktur der Festkörper. Wer sie benutzt, findet ohne langes Zeitschriften-Wälzen darin so viel Information und Hinweise, daß er sie nicht mehr missen will.

K. Schubert, Stuttgart.

Advances in Geophysics. Edited by H. E. Landsberg.

Verlag Academic Press Inc., New York, 1952. XI, 362 S. mit 65 Abb.; Preis geb. \$ 7.80.

Forschungsgebiete, die sich in rasch fortschreitender Entwicklung befinden, verlangen häufigere zusammenfassende Darstellungen, als sie durch Monographien und Handbücher gegeben werden können. Um auf dem Gebiet der Geophysik diese Lücke zu schließen, beabsichtigt der Herausgeber der neuen Reihe „Advances in Geophysics“, hier durch monographieartige, von Spezialisten verfaßte Berichte über die Einzelgebiete eine raschere zusammenfassende Berichterstattung zu vermitteln. — Im vorliegenden ersten Band sind folgende Einzelbeiträge zusammengefaßt: Die beiden ersten Berichte von J. C. Bellamy (Automatic Processing of Geophysical Data, 43 S.) und von A. Court (Some New Statistical Techniques in Geophysics, 40 S.) behandeln akute Fragen der Sammlung und Bearbeitung des geophysikalischen Ergebnismaterials. B. Bolin gibt einen Überblick über die neueren Arbeiten zur allgemeinen atmosphärischen Zirkulation (Studies of the General Circulation of the Atmosphere, 32 S.). F. L. Whipple (Exploration of the Upper Atmosphere by Meteoric Technique, 36 S.) und N. C. Gerson (Unsolved Problems in Physics of the High Atmosphere, 88 S.) behandeln Ergebnisse und Probleme der hohen und höchsten Atmosphärenschichten. D. W. Pritchard stellt die hydrographisch-ozeanographischen Probleme der Flußmündungsgebiete dar (Estuarine Hydrology, 38 S.). G. P. Wooldard gibt einen kurzen Überblick über das Schwerefeld der Erde und seine Deutung (The Earth's Gravitational Field and its Exploration, 31 S.). Den Abschluß bildet eine Darstellung der erdmagnetischen Vermessungsarbeit

vom Flugzeug aus (Aeromagnetic Surveying, 36 S.). Jeder Artikel enthält eine Liste der wichtigsten Literatur des Gebietes. — Die von H. E. Landsberg begonnene neue Veröffentlichungsreihe, die der Vorankündigung entsprechend in weiteren Bänden über hydrologische, seismologische, vulkanologische und andere geophysikalische Teilfragen berichten soll, wird sich rasch Freunde erwerben.

H. Israël, Buchau.

Lehrbuch der angewandten Geophysik. Von H. Haalck.

Teil I. Zweite erweiterte und verbesserte Auflage. VIII und 259 Seiten mit 148 Abb., 8°, Verlag Gebr. Bornträger, Berlin-Nikolassee 1952, Preis DM 36.—.

18 Jahre nach dem Ersterscheinen des Lehrbuches der angewandten Geophysik übergibt der Verfasser eine zweite Auflage des Buches der Öffentlichkeit. Die Neuauflage, von der jetzt der 1. Band vorliegt, stellt — den inzwischen auf dem sich rasch entwickelnden Gebiet der praktischen geophysikalischen Forschung erzielten Fortschritten und methodischen Verschiebungen entsprechend — ein völlig umgearbeitetes Werk dar. — Im vorliegenden 1. Band sind nach einer Einführung in das Wesen und die Problematik des Arbeitsgebietes (26 S.) in zwei Hauptabschnitten die gravimetrischen (129 S.) und die magnetischen Aufschlußmethoden (103 S.) im einzelnen behandelt. Zur Gravimetrie werden die physikalisch/geophysikalischen Grundbegriffe, die verschiedenen Meßmethoden (Pendel, Gravimeter, Drehwaage), die Reduktion der gemessenen Schweredaten, Theorie und Praxis der Ausmessung gravimetrischer Störungsfelder und einige typische Meßbeispiele dargestellt. Im Abschnitt über die magnetische Aufschlußmethode sind die physikalischen Grundbegriffe des Magnetismus, die Grundzüge des erdmagnetischen Feldes und seiner Ursachen, der Gesteinsmagnetismus, instrumentelle Fragen, die praktische erdmagnetische Aufschlußarbeit sowie praktische Beispiele behandelt. Die Literaturangaben beschränken sich auf die wichtigsten, insbesondere die neueren Arbeiten, da eine vollständige Anführung der Literatur heute schon praktisch unmöglich geworden ist. — Die Darstellung ist leicht faßlich, lebendig und didaktisch wohldurch-

dacht. Das Streben des Verfassers, „Theorie und Praxis in ein richtiges Verhältnis zueinander zu bringen“, darf als durchaus gelungen bezeichnet werden. Das Buch kann dem Lehrer, dem Studierenden und dem Praktiker in gleicher Weise wärmstens empfohlen werden.

H. Israël, Buchau.

Grimsehl's Lehrbuch der Physik, herausgegeben von

W. Schallreuter und R. Seeliger. 3. Bd. Optik, 12. Aufl. B. G. Teubner, Leipzig 1952. 337 S., 455 Abb. Preis geb. DM 12.50.

Auch der dritte, neubearbeitete Band hält sich an die Form der Darstellung, die schon früher dieses bewährte Lehrbuch ausgezeichnet hat. Eine wesentliche Änderung des Aufbaus ist allerdings dadurch nötig geworden, daß ja in der Neubearbeitung die Teile der Physik, die unmittelbar mit Atomismus und Quantentheorie verknüpft sind, in einem besonderen Band 4 zusammengefaßt werden. Dadurch mußte auch aus der Optik vieles herausgenommen werden, so daß sich der 3. Band nun wie auch der 1. und 2. im wesentlichen auf die direkt beobachtbaren und experimentell unmittelbar erfassbaren Erscheinungen beschränkt.

Beibehalten wurde vor allem die besonders gründliche Darstellung der geometrischen Optik und der optischen Instrumente. Aber auch das Gebiet der Linien- und Bandenspektren, der Röntgenspektren, der Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind aufgenommen worden, soweit sie ohne theoretischen Unterbau rein phänomenologisch dargestellt werden können. Eine zeitgemäße Bearbeitung hat schließlich die Elektrodynamik bewegter Systeme erfahren, wobei aber die bewährte Beschreibung der experimentellen Untersuchungen weitgehend aus den früheren Auflagen übernommen werden konnte.

Über die Zerlegung des Stoffes in phänomenologische und atomistische Physik kann man vielleicht geteilter Meinung sein. Jedenfalls ist aber den Bearbeitern innerhalb ihrer hierbei gefällten Entscheidung auch im Band Optik eine Darstellung gelungen, die die alte Tradition von Grimsehl würdig fortsetzt.

W. Braunbek, Tübingen.