

0,5 MeV zu erwarten und für den Abstand zum nächsten Niveau ein wesentlich kleinerer Wert. Diese Verhältnisse sind ungefähr erfüllt, wenn die 0,78 MeV-Strahlung als unterste angenommen wird. Sie paßt dann auch am besten zum ersten Anregungsniveau von 0,73 MeV bei ${}_{84}\text{Po}^{212}$, das ebenfalls 128 Neutronen hat.

Aus dem Schema ergibt sich eine Zerfallsenergie von $(5,4 \pm 0,12)$ MeV. Sie paßt gut zu dem Wert von $(5,47 \pm 0,04)$ MeV, den man aus dem Zerfallszweig $\text{RaC} - \text{RaC}' - \text{RaD}$ erhält. Er ist errechnet aus den bekannten α -Energien für die Zerfälle $\text{RaC}' - \text{RaD}^{17,18}$ und $\text{RaC} - \text{RaC}''^{19}$ und aus der von DANIEL und NIERHAUS²⁰ bestimmten Grenz-

energie der energiereichsten β -Komponente von RaC , die nach Messungen von BOTHE und MAIER-LEIBNITZ²¹ und allen folgenden Koinzidenzmessungen²²⁻²⁵ in den Grundzustand von RaC' führt.

Herrn Prof. Dr. W. BOTHE danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. J. H. D. JENSEN für anregende Diskussionen. Weiteren Dank schulde ich Herrn Dr. U. SCHMIDT-ROHR für seine unermüdliche Bereitschaft bei der Herstellung der Emanationspräparate und Herrn Dr. H. DANIEL für manche Hilfe.

Für die Untersuchung wurden apparative Hilfsmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft mitbenutzt.

¹⁷ G. H. BRIGGS, Proc. Roy. Soc. **157 A**, 183 [1936].

¹⁸ W. J. STURM u. V. JOHNSON, Phys. Rev. **83**, 542 [1951].

¹⁹ W. Y. CHANG, Phys. Rev. **74**, 1195 [1948].

²⁰ H. DANIEL u. R. NIERHAUS, Z. Naturforsch. **11 a**, 212 [1956].

²¹ W. BOTHE u. H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. **104**, 604 [1937].

²² A. H. WAPSTRA, Physica **18**, 1247 [1952].

²³ R. A. RICCI u. G. TRIVERO, Nuovo Cim. (10) **2**, 745 [1955].

²⁴ R. E. ROWLAND, Phys. Rev. **99**, 757 [1955].

²⁵ S. A. E. JOHANSSON, Ark. Fys. **9**, 561 [1955].

Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Triphenylmethylchlorid und verwandten Substanzen in flüssigem Schwefeldioxyd

VON WILTRAUT ILSE UND HERMANN HARTMANN *

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt

(Z. Naturforsch. **11 a**, 630—632 [1956]; eingegangen am 5. Mai 1956)

Die Ergebnisse quantentheoretischer Modellrechnungen zur Deutung der von WALDEN sowie von STRAUSS und DÜTZMANN beobachteten elektrolytischen Dissoziation organischer Chlorverbindungen in flüssigem SO_2 werden mitgeteilt. Anschließend werden die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an Tritylchlorid in SO_2 -Lösung dargestellt.

Im Rahmen einer Untersuchung über die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe in kondensiertem Schwefeldioxyd hat WALDEN¹ auch Tritylchlorid und Tritylbromid untersucht. Aus seinen Meßergebnissen folgt, daß diese Stoffe in flüssigem SO_2 wesentlich elektrolytisch dissoziiert sind.

Ähnliche Verhältnisse wie bei Tritylchlorid liegen bei einer Reihe von Chloriden vom Typus des Allylchlorids vor. STRAUSS und DÜTZMANN² haben bei den in der Tab. 1 angegebenen Stoffen merkliche und zum Teil sogar erhebliche Leitfähigkeiten gemessen. In der Tabelle sind neben den molaren Leitfähigkeiten in SO_2 unter Standardbedingungen die Halbwertszeiten für die Reaktion mit Wasser in

Stunden angegeben. Es besteht ganz offensichtlich eine Parallele zwischen der Hydrolysegeschwindigkeit und der molaren Leitfähigkeit in Schwefeldioxyd.

Die von STRAUSS und DÜTZMANN untersuchten Stoffe tauschen außerdem ihr bewegliches Chlor direkt gegen das Brom anorganischer Bromide aus.

Theoretischer Teil

Die bei den genannten Substanzen beobachteten Erscheinungen lassen sich, wie wir zeigen wollen, im Anschluß an eine Untersuchung von HÜCKEL³ mit Hilfe der einfachen quantenmechanischen Theo-

* Frankfurt (Main), Flughafenstr. 8.

¹ P. WALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2029 [1902].

² W. STRAUSS u. R. DÜTZMANN, J. prakt. Chem. **103**, 1 [1921].

³ E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938, S. 108 ff.



rie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen befriedigend deuten.

Man kann einen Überblick über die energetischen Verhältnisse bei der Abspaltung des Halogenions gewinnen, indem man diesen Prozeß nach dem HESS'schen Satz in vier Schritte zerlegt:

1. Unter Erhaltung der sterischen Konfiguration am betreffenden Kohlenstoffatom wird das Halogen als Atom abgespalten. Für die Lösung der C-Halogen- σ -Bindung dürfte bei allen Stoffen der betrachteten Klasse praktisch derselbe Energiebetrag aufzuwenden sein.

2. Anschließend wird das gebildete Radikal in die ebene Konfiguration übergeführt. Dabei geht das fragliche Kohlenstoffatom in den trigonalen Valenzzustand über und sein viertes Valenzelektron nimmt den Charakter eines π -Elektrons an. Über diese Stelle hinweg tritt jetzt eine Konjugation der vorher voneinander „isolierten“ Molekülhälften ein und mit ihr ein Energiegewinn, der wesentlich von der Art des Moleküls abhängt.

aliphatischen Chloriden in der Regel nicht beobachtet werden, vor allem der Gewinn an Konjugationsenergie bei Schritt zwei verantwortlich zu sein. Da praktisch nur dieser Anteil der gesamten Dissoziationsenergie von der Art des Moleküls abhängt, können wir unsere Vermutung nachprüfen, indem wir in Näherung statt der freien Energie der Dissoziation die Dissoziationsenergie betrachten und zusehen, ob die Änderung des von Schritt zwei herührenden Beitrags symbat mit der Änderung der molaren Leitfähigkeit unter Standardbedingungen geht.

Die quantentheoretische Berechnung der benötigten Resonanzenergiewerte mit dem zweiten HÜCKEL'schen Näherungsverfahren (Methode der Moleküleigenfunktionen) haben wir an anderer Stelle mitgeteilt⁴.

Für den Gewinn ΔE an Konjugationsenergie nach Schritt zwei ergeben sich die in Tab. 2 enthaltenen Werte. β bedeutet dabei das HÜCKEL'sche Resonanzintegral ($\beta \approx 20$ kcal/Mol).

Stoff	Molare Leitfähigkeit	Halbwertszeit (Std.)
$\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	0,029	50
$\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	0,342	13
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	0,536	5
$\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	2,9	0,83
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	26,25	0,50
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	81	0,017
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	87,29	0,017

Tab. 1.

3. Nun ist aus dem Radikal ein Elektron abzuspalten. Da in den in Frage kommenden Radikalen der oberste gerade noch besetzte molekulare Elektronenzustand die Kopplungsenergie Null besitzt, dürfte die Ionisierungsenergie der Radikale klein oder zumindest von der Art des Radikals praktisch unabhängig sein.

4. Das erhaltene Elektron wird an das Halogenatom angelagert.

Die bei Prozessen in Lösung noch zu berücksichtigenden Solvatationsenergien dürften in Anbetracht der Größe der gebildeten Carbeniumionen von Fall zu Fall nur wenig variieren und können deshalb hier außer Betrachtung bleiben.

Für die merkliche Dissoziation der untersuchten Verbindungen scheint, da analoge Phänomene bei

Stoff	$\Delta E/\beta$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	1,794
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	1,56
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	1,491
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	1,301
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	0,720

Tab. 2.

Durch Vergleich von Tab. 1 mit Tab. 2 stellt man fest, daß die vorgeschlagene theoretische Beschreibung in der Tat den Gang der beobachteten Leitfähigkeitswerte richtig wiedergibt (bei Diphenylmethylchlorid und Phenylmethylchlorid hat WALDEN keine Leitfähigkeit feststellen können).

⁴ H. HARTMANN u. W. ILSE, Festschrift zur 125-Jahrfeier des Physikalischen Vereins zu Frankfurt am Main, 1949.

Experimenteller Teil

Die von WALDEN bei Tritylchlorid gemessenen molaren Leitfähigkeiten liegen schon in der Größenordnung der Λ_{∞} Werte, die an Elektrolyten in SO_2 -Lösung gewöhnlich beobachtet werden. Da die von WALDEN angewandten Konzentrationen nicht abnorm niedrig waren, folgt daraus, daß die Dissoziationskonstanten des Tritylchlorids bei der Meßtemperatur beträchtlich sein muß.

Es ist deshalb von Interesse, die Konzentrationsabhängigkeit und die Temperaturabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Tritylchlorids eingehender zu untersuchen. Wir haben Leitfähigkeitsmessungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,0042 und 0,026 Mol/l und im Temperaturgebiet zwischen 0 und -55°C ausgeführt. Besondere Sorgfalt wurde auf die recht schwierige Reindarstellung des Tritylchlorids verwandt.

Als Leitfähigkeitsgefäß wurde eine Falle mit mechanisch gut festgelegten unplatinieren Platinelektroden verwendet. Die Temperatur wurde einerseits am Bad gemessen und andererseits aus dem Dampfdruck in der Apparatur ermittelt. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Schwefeldioxyds hatte den in der Literatur angegebenen Wert. Sie war so gering, daß sie bei der Auswertung der Messungen keine Rolle spielte.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Eine Interpretation der Ergebnisse durch das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz erweist sich als unmöglich. Die Darstellung durch das DEBYE-HÜCKELSche Grenzgesetz ist ebenfalls unbefriedigend. Dagegen ergibt die Auswertung mit Hilfe der von NERNST für mittelstarke Elektrolyte vorgeschlagenen Formel

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - a\sqrt{c} - \frac{\Lambda_{\infty}}{K}c$$

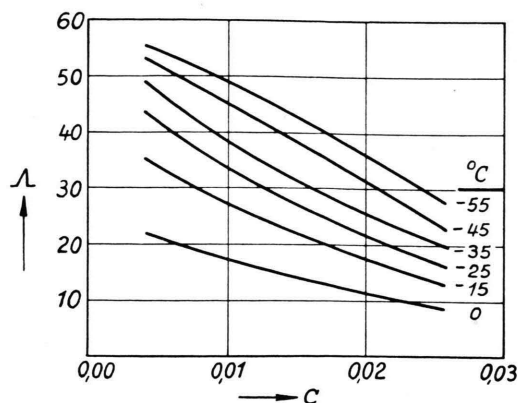


Abb. 1. Molare Leitfähigkeit des Tritylchlorids in SO_2 als Funktion der Konzentration (Scharparameter: Temperatur).

(a Konstante, c Konzentration, K wahre Dissoziationskonstante) für K folgende Werte:

$T\ ^\circ\text{C}$	-55	-45	-35
K	0,0128	0,0296	0,0662

Tab. 3.

Beim Auftragen des Logarithmus von K gegen die reziproke absolute Temperatur sollte sich eine Gerade ergeben. Das ist in der Tat der Fall und man kann durch Anwendung der VAN T'HOFFSchen Beziehung aus der Neigung dieser Geraden die Wärmetönung der Dissoziation ermitteln. Sie ergibt sich zu 8,7 kcal/Mol.

Nach unseren Ergebnissen ist es also wahrscheinlich, daß Tritylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd ein mittelstarker Elektrolyt ist.

Über die Wechselwirkungseigenschaften von Proteinen¹

Von H. LAPP

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. 11 a, 632–646 [1956]; eingegangen am 23. März 1956)

In der vorliegenden Arbeit wird ein einfacher Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Proteinmolekülen in wässriger Umgebung aufgezeigt und schematisierend wellenmechanisch berechnet. Die Anwendung auf den experimentell besonders eingehend untersuchten wässrigen Hämoglobinkristall gibt qualitative und teilweise quantitative Übereinstimmung mit den beobachteten Daten.

Ausgehend von den Eigenschaften wasserhaltiger Proteinkristalle — hoher Wassergehalt, der besondere Zustand des Wassers in den dicken Schichten zwischen den Proteinmolekülen, Veränderlichkeit des Kristallvolumens mit dem pH-Wert —, erscheint die Annahme einer spezifischen Wechselwirkung der Proteinmoleküle notwendig, insbesondere dann, wenn diese im Kristall durch verhältnismäßig dicke Wasserschichten voneinander getrennt sind. Dieser eben genannte Sachverhalt

¹ Dissertation an der Universität Mainz 1956.