

läßt. Ein geeigneter Schwingtisch kann leicht aus einer stabilen Grundplatte, einer Blattfeder und einem daran befestigten Objekthalter gebaut werden. Die Anordnung wird von einem kleinen Elektromagneten zum Schwingen gebracht. Der Magnet ist mit Netz-Wechselstrom gespeist (etwa über einen Klingeltransformator). Ein Regelwiderstand erlaubt, die Schwingweite des Objekts zu variieren. Durch sorgfältigen Massenausgleich erreicht man, daß das Objekt nur in der Ebene seiner Oberfläche schwingt, sonst würden die Lichtschnittlinien unscharf werden.

Als Beispiel zu diesem Verfahren zeigt Fig. 1 die Oberfläche eines Blockes aus Einbettmaterial für Mikrotomschnitte; der Block wurde mit einem Mikrotommesser geschnitten, das zu unerwünschten Bewegungen senkrecht zur Schnittebene neigte. Diese Bewegungen führen zu Unebenheiten der Schnittfläche — ähnlich den auch in der spanabhebenden Fertigung bekannten „Rattermarken“; sie waren das Objekt der Untersuchung (in der Figur vertikal). Senkrecht zu ihnen liegen Spuren des nicht ganz gleichmäßigen Messers (in der Figur horizontal). Daneben zeigt die Oberfläche einige sekundäre Störstrukturen. Zwischen diesen Störungen sind die Lichtschnittlinien bei ruhendem Objekt kaum zu erkennen. Fig. 2 ist mit schwingendem Objekt aufgenommen. Die Amplitude betrug $\pm 7 \mu$ senkrecht zu den Lichtschnittlinien. Die Störungen sind hier im wesentlichen verwischt, und die Lichtschnittlinien treten kontrastreich hervor; sie geben mit ihren Wellungen unmittelbar das Profil der Oberfläche; die Abweichungen von einer mittleren Ebene betragen hier demnach bis zu 3μ .

Herrn Professor Dr. H. FENEIS, Tübingen, verdanke ich die Mikrotomschnitte und die Bekanntschaft mit dem Problemkreis.

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität (Direktor: Professor Dr. W. KOSSEL).

ERICH MENZEL.

Eingegangen am 31. Juli 1953.

¹⁾ MENZEL, E.: Naturwiss. **38**, 332 (1951).

On the Calculation of the Activity-coefficient.

In a note BAGCHI¹⁾ used the distribution-formula proposed in the paper of DUTTA and BAGCHI²⁾ for electrolytes in solution after modifying it for the finite size of water-molecules and calculated activity-coefficients by the method of GRONWALL and others³⁾. In a recent note⁴⁾ it has been pointed out by DUTTA that the method, put forward by BAGCHI in his note¹⁾, is subject to a fundamental objection. In the present note, it has been shown how a method, similar to that in BAGCHI's note but free from the objection, can be sketched.

In the paper²⁾, the distribution-formula has been obtained as

$$n_r^\pm (1 + n_r^\mp b_{+-}) = \frac{1/b_\pm}{e^{v_\pm + \epsilon_\pm \psi_r/kT} + 1}, \quad (1)$$

which can easily be rewritten very simply in the form actually used by BAGCHI.

If the correction for finite size of water-molecules be introduced after BAGCHI, then the formula (1) becomes

$$n_r^\pm (1 + n_r^\mp b_{+-}) = \frac{(1-\omega)/b_\pm}{e^{v_\pm + \epsilon_\pm \psi_r/kT} + 1}. \quad (2)$$

If we take

$$(n_r^\pm)_{\psi_r=0} = n^\pm, \quad (3)$$

then

$$n^\pm (1 + n^\mp b_{+-}) = \frac{(1-\omega)/b_\pm}{e^{v_\pm} + 1}$$

or

$$e^{v_\pm} = \frac{(1-\omega)(1 - n^\mp b_{+-})/b_\pm}{n^\pm} - 1 \quad (4)$$

where

$$N^\pm = (1-\omega)(1 - n^\mp b_{+-})/b_\pm. \quad (5)$$

The expressions for $N^\pm$ are the same as those given by BAGCHI at the end of his note (but not those in the beginning) and actually used in the calculations. Obviously they are independent of ψ_r .

Then, as usual, in the case of symmetric electrolytes, the charge-density at the place where the potential is ψ , becomes

$$\begin{aligned} \rho_r &= e(n_r^+ - n_r^-) \\ &= e\{n_r^+(1 + n_r^- b_{+-}) - n_r^-(1 + n_r^+ b_{+-})\} \\ &= e\left\{\frac{(1-\omega)/b_+}{e^{v_+ + \epsilon_+ \psi_r/kT} + 1} - \frac{(1-\omega)/b_-}{e^{v_- + \epsilon_- \psi_r/kT} + 1}\right\} \\ &= e\left\{\frac{n^+(1 + n^- b_{+-})}{(1 - n^+/N^+) e^{v_+ + \epsilon_+ \psi_r/kT} + n^+/N^+} - \frac{n^-(1 + n^+ b_{+-})}{(1 - n^-/N^-) e^{v_- + \epsilon_- \psi_r/kT} + n^-/N^-}\right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Then, the POISSON-BOLTZMANN equation becomes

$$\Delta^2 \psi = -\frac{4\pi}{D} \rho$$

or

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \chi^2 \cdot r^2 \psi + \chi^2 \cdot r^2 \cdot \sum_{v=1}^{\infty} \Phi_v(\psi),$$

where all the symbols except χ^2 are the same as in the note of BAGCHI, of course, here $\sum \Phi_v$ is really a power series of ψ . Here

$$\chi^2 = \chi'^2 (1 + n b_{+-}),$$

where χ' is the same as that of BAGCHI and

$$n = n^+ = n^-$$

i.e., there is no foreign ion in the solution and the solution is, as a whole, neutral.

The rest of calculations are the same as those of BAGCHI in his note¹⁾.

Khaira Laboratory of Physics, University College of Science and Technology, 92, Upper Circular Road, Calcutta-9 (India).

M. DUTTA.

Eingegangen am 4. August 1953.

¹⁾ BAGCHI, S. N.: Naturwiss. **39**, 299 (1952).

²⁾ DUTTA, M., and S. N. BAGCHI: Indian J. Physics **24**, 61 (1950). See also DUTTA, M.: Proc. Nat. Inst. Sci. Ind. **19**, 183 (1951).

³⁾ GRONWALL, T. H., V. K. LA MER and K. SANDVED: Physik. Z. **29**, 358 (1928). — LA MER, V. K., T. H. GRONWALL and L. J. GRIEF: J. Physic. Chem. **35**, 2245 (1931).

⁴⁾ DUTTA, M.: Naturwiss. **39**, 569 (1952).

Neue Untersuchungen über die reduktionsbeschleunigende Wirkung optischer Strahlung.

Daß elektromagnetische Strahlung des optischen Bereiches Reduktionsvorgänge beschleunigt, ist seit langem bekannt. WELS und seine Schüler haben auf Grund früherer Ergebnisse und eigener Forschungen eine Hypothese der biologischen Lichtwirkung aufgebaut^{1), 2), 3), 4)}, die zur Zeit erhebliches Interesse findet. Besondere biologische Bedeutung besitzt die Tatsache, daß die Reduktionskraft von Eiweißen und Cystein durch Belichtung erheblich gesteigert werden kann. Bislang wurden die Versuche in vitro wie am überlebenden Organ mit dem Gesamtspektrum der Hg-Hochdruckentladung durchgeführt. Es schien daher lohnend, mit eng umschriebenen Spektralbereichen bzw. einzelnen Linien zu bestrahlen, um so die Wellenlängenabhängigkeit des Effektes zu untersuchen und zu einer Wirkungskurve zu gelangen. Wir sind diesen Weg gegangen, und die bisherigen Ergebnisse seien hier kurz mitgeteilt.

Es wurde in Quarztrögen von 3 cm Durchmesser das Gemisch von 4 cm³ einer 10⁻³igen Na-Telluritlösung und 2 cm³ einer 10⁻³igen Cysteinhydrochloridlösung bestrahlt. Die Schichtdicke betrug 0,8 cm, der p_H-Wert des Gemisches 6,5. Als Strahlenquelle diente eine Hg-Höchstdrucklampe HBO 500. Die Filterung der Strahlung erfolgte für die Wellenlängen oberhalb 366 bis 1150 mμ durch verschiedene Metall-Interferenzfilter der Firma Schott & Gen., für 334 mμ durch 20 mm Nickelsulfat + 2 mm UG 11 + 2 mm WG 3, für 313 mμ durch 10 mm Kaliumchromat + 2 mm UG 11 und für 285 mμ durch 10 mm Pikrinsäure + 2 mm UG 11. Kürzere Wellenlängen konnten aus technischen Gründen nicht angewendet werden. Die Oberflächendosis betrug stets 10⁷ erg/cm², wobei die Bestrahlungszeiten bei den einzelnen Wellenlängen nicht wesentlich differierten (im Durchschnitt 15 min).

Im Zuge der Bestrahlung bildet sich durch die einsetzende Reduktion des Tellurits eine mehr oder weniger intensive Braunfärbung des Lösungsgemisches aus, deren Extinktion nach Beendigung der Bestrahlung mit einem Weka-Kolorimeter exakt gemessen wurde. So ließ sich die reduktionsbeschleunigende Wirkung einzelner Linien quantitativ bestimmen. Für jede Linie wurden 30 Bestrahlungen durchgeführt, die je zweimal kolorimetriert wurden, so daß für jeden Punkt der Kurve 60 Messungen vorliegen.

Die beigegebene Figur (Fig. 1) zeigt die Wirkungskurve der Reduktionsbeschleunigung des Lichtes, wie sie sich mit Hilfe der oben geschilderten Versuchsanordnung ergab. Auf der Ordinatenachse ist die Extinktion, also die Wirkung ($313\text{ m}\mu = 100$) aufgetragen, als Abszissen sind die Wellenlängen in $\text{m}\mu$ angegeben. Hierbei fällt auf, daß im Gebiet des Roten und Ultraroten keine Wirkung ausgeübt wird, während im Gelben und Grünen die Beschleunigung der Reduktion nur sehr gering ist. Im Blauen und Violetten ist der Effekt deutlich ausgeprägt, wobei die — statistisch gesicherte — geringe Wirkung von $\lambda = 436\text{ m}\mu$ gegenüber $\lambda = 491\text{ m}\mu$ auffällt. Die maximale Wirksamkeit liegt im Dorno-Gebiet bei $313\text{ m}\mu$, während sie nach kürzeren Wellenlängen zu rasch abnimmt.

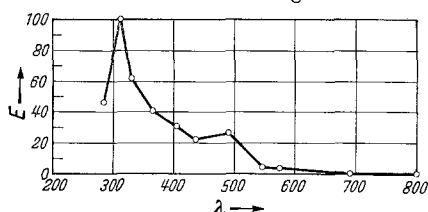


Fig. 1. Wellenlängenabhängigkeit der reduktionsbeschleunigenden Wirkung des Lichtes. Ordinate: Extinktion (Extinktion bei $313\text{ m}\mu = 100$). Abszisse: Wellenlänge in $\text{m}\mu$.

Im Dunkeln aufbewahrte Kontrolllösungen zeigten in dem Zeitraum, der zwischen der Herstellung und der Kolorimetrie der bestrahlten Lösungen lag, keine Veränderung. Verfärbung der Kontrollen traten erst nach etwa 24 Std auf.

Die Versuche werden fortgesetzt und sollen später eingehend referiert werden.

Institut für Strahlenforschung der Humboldt-Universität, Berlin N 4, Invalidenstraße 42.

E. SPODE und E. WEBER.

Eingegangen am 20. Juli 1953.

¹⁾ WELS, P., u. M. JOKISCH: Arch. exp. Path. u. Pharmacol. 171, 480 (1933).

²⁾ WELS, P.: Arch. exp. Path. u. Pharmacol. 186, 428 (1937).

³⁾ WELS, P.: Strahlenther. 75, 188 (1944).

⁴⁾ ORTMANN, P.: Arch. exp. Path. u. Pharmacol. 191, 12 (1938).

Über die Schwefelnitride $(\text{SN})_2$ und $(\text{SN})_x$.

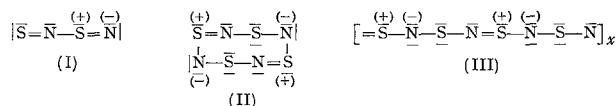
Schwefelnitrid, S_4N_4 (II)¹⁾, ist eine feste gelbe Substanz und — obgleich endotherm — ziemlich haltbar. Wir versuchten, durch thermische Spaltung von S_4N_4 zu einem niedermolekularen Schwefelnitrid zu gelangen. Dazu sublimierten wir S_4N_4 bei 80° und 10^{-3} Torr in einer Quarzapparatur durch auf 300° erhitzte Silberwolle. S_4N_4 ließ sich so bis auf einen kleinen Rest, der unmittelbar oberhalb der Erhitzungszone an einem Kühlfinger niedergeschlagen werden konnte, in leicht flüchtige Verbindungen überführen, die bei -80° ausgefroren wurden. Neben wenig S_4N_2 und etwas blauem, metallisch glänzendem Schwefelnitrid²⁾ entstand mit einer Ausbeute von etwa 45% ein farbloser, kristallisierter Stoff, der sich aus Äther bei -70° umkristallisieren ließ und sich auf Grund von Analyse und kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung als Dischwefeldinitrid, S_2N_2 , erwies.

S_2N_2 ist stark endotherm. Beim Zerreiben der farblosen Kristalle oder beim Erwärmen auf 30° kann Explosion eintreten. S_2N_2 sublimiert bei 20° und 10^{-2} Torr rasch und riecht widerlich. Bei -70° ist es stundenlang beständig; bei $+20^\circ$ färbt es sich bereits nach 5 bis 10 min dunkel. Lösungen von S_2N_2 in Benzol oder Äther zersetzen sich bei 20° nach einiger Zeit unter Gelbfärbung und Abscheidung einer schwarzen Substanz. Von Wasser wird S_2N_2 nicht benetzt; aber schon 0,01 n NaOH hydrolysiert es rasch zu Ammoniak, Trithionat und Thiosulfat. S_2N_2 ist reaktionsfähiger als S_4N_4 ; es liefert z.B. mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sofort das aus S_4N_4 langsamer zu erhaltene $\text{Ni}(\text{NS})_4$ ³⁾.

Bei 20° polymerisiert sich S_2N_2 langsam zu etwa 33% S_4N_4 und 67% $(\text{SN})_x$. $(\text{SN})_x$ ist recht beständig, kristallin, besitzt

messingartigen Glanz und sieht in dünner Schicht blau aus. In organischen Lösungsmitteln und in Wasser ist $(\text{SN})_x$ unlöslich. $(\text{SN})_x$ ist ein elektrischer Halbleiter; der spezifische Widerstand des gepreßten Pulvers (bei 24° 0,3 bis 0,55 Ωcm) sinkt mit steigender Temperatur⁴⁾.

Wir schlagen für die Schwefelnitride die Formeln (I) bis (III) vor. Von (I) ist nur eine mesomere Form wahrscheinlich, von (II) sind mehrere und von (III) unendlich viele mesomere Formen durch Verschiebung der Doppelbindungen denkbar. Die Farbe der Verbindungen, die verschiedene Stabilität und das elektrische Verhalten stehen hiermit im Einklang.



Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

MARGOT GOEHRING und DIETRICH VOIGT.

Eingegangen am 3. August 1953.

¹⁾ GOEHRING, M.: Chem. Ber. 80, 110 (1947). — CLARK, D.: J. Chem. Soc. [London] 1952, 1615.

²⁾ Zuerst beobachtet von F. P. BURT: J. Chem. Soc. [London] 97, 1171 (1910).

³⁾ DEBO, A.: Diplomarbeit, Heidelberg 1952. — Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

⁴⁾ Messung von F. GUDDEN im II. Physikal. Inst. der Universität Heidelberg.

Struktur des glasigen B_2O_3 ¹⁾.

Bei den amorphen Elementen $\text{Si}^2)$, $\text{Ge}^3)$, $\text{As}^4)$, $\text{Sb}^5)$ und $\text{Se}^6)$ beobachtet man eine Ketten- oder Schichtstruktur. Es liegt daher der Gedanke nahe, daß auch die Gläser, insbesondere das glasige SiO_2 und B_2O_3 , eine solche Ketten- oder Schichtbildung zeigen. Streuversuche mit Röntgenstrahlen liefern

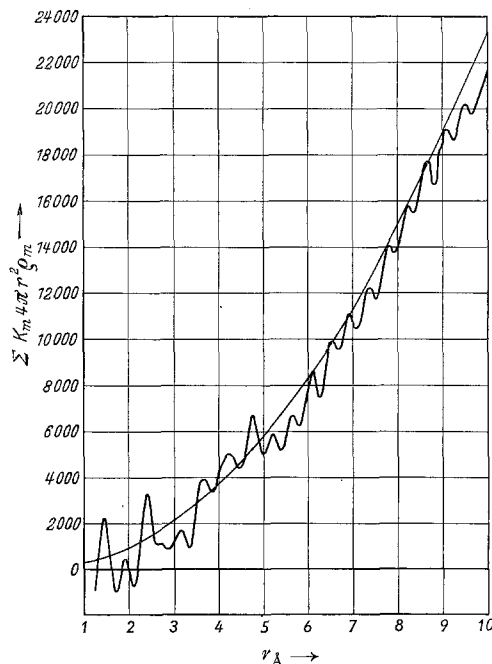


Fig. 1. Atomverteilung im glasigen B_2O_3 .

auch hier⁷⁾ Atomverteilungskurven mit ausgeprägten Maxima bis zu großen Abstandsweiten. Sind Atome verschiedener Art am Streuprozeß beteiligt, so ist das Streuvermögen nicht auf das Atom, sondern auf das Elektron als Einheit zu beziehen. In Fig. 1 ist die Verteilungskurve von glasigem B_2O_3 in Elektr.²-Einheiten wiedergegeben; sie spricht für einen hohen Ordnungsgrad der Atome [vgl. auch ZACHARIASEN sowie WARREN und Mitarbeiter⁸⁾]. Besonders auffallend ist das kleine Maximum bei $r_{K1} \approx 1,85\text{ Å}$, zwischen den ersten beiden großen Maxima, deren Abszissenwerte die Abmessungen des Grundbausteines (BO_3 -Gruppe = gleichseitiges Dreieck) festlegen. Gerade das Auftreten dieses Abstandswertes r_{K1} und weiterer Kopplungsperioden r_K spricht neben der großen Zahl und der Schärfe der Maxima für eine weitgehend geordnete Verknüpfung der BO_3 -Gruppen im glasigen B_2O_3 .