

## Kurze Originalmitteilungen.

Unter Mitwirkung von MAX HARTMANN, MAX V. LAUE, CARL NEUBERG, ARTHUR ROSENHEIM und MAX VOLMER.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Der Herausgeber bittet, 1. im Manuskript der *kurzen Originalmitteilungen* oder in einem Begleitschreiben die Notwendigkeit einer baldigen Veröffentlichung an dieser Stelle zu begründen, 2. die Mitteilungen auf einen Umfang von höchstens einer Druckspalte zu beschränken.

## Zur Stereochemie der freien Triarylmethylradikale.

## Eine total asymmetrische Synthese.

Die Frage nach der sterischen Konfiguration der freien Triarylmethylradikale ist von GOMBERG gleichzeitig mit der Entdeckung des freien Triphenylmethyls aufgeworfen worden. Eine experimentelle Entscheidung darüber, ob die drei Valenzen des freien Radikals in einer Ebene liegen oder nach der Basis einer Pyramide gerichtet sind, deren Spitze vom 3-wertigen Kohlenstoffatom besetzt ist, ist bisher trotz vieler Versuche<sup>1</sup> nicht erbracht worden. Vor mehreren Jahren versuchte der eine von uns<sup>2</sup>, auf organisch-präparativem Wege ein optisch-aktives Triarylmethylchlorid darzustellen, aus welchem dann durch Abtrennung des Chlors die Möglichkeit einer Erhaltung der optischen Aktivität am freien Radikal geprüft werden sollte. Die Versuche waren jedoch ohne Erfolg.

Es gelang nunmehr durch Bestrahlung von asymmetrischen Triarylmethylradikalen mit zirkular polarisiertem Licht, eine bevorzugte Aktivierung der einen Form herbeizuführen, so daß eine Chloranlagerung den einen der Antipoden bevorzugte, wodurch optische Aktivität auftrat.

Phenyl-4-methylphenyl-4-äthylphenyl-methyl wurde mit zirkular polarisiertem Licht der Wellenlänge 4300 Å bestrahlt, während gleichzeitig den bestrahlten Stellen verdünntes, gasförmiges Chlor bei einer Temperatur von 0° zugeführt wurde. Dabei wurde das Auftreten einer Drehung festgestellt, die maximal 0,1° betrug. Im Falle des Phenyl-Biphenyl- $\alpha$ -Naphthylmethyls, welches der gleichen Behandlung unterworfen wurde, beobachteten wir Drehungen bis zu 0,2°. Bei Bestrahlung letzteren Radikals mit zirkularem Licht von der Wellenlänge 5890 Å, welches der langwelligen Absorptionsbande des freien Radikals entspricht, trat eine entgegengesetzte Drehung auf. Dieses steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Anisotropiefaktoren verschiedener Absorptionsbanden asymmetrischer Moleküle verschiedenes Vorzeichen besitzen<sup>3</sup>, und ist ein Beweis für die Realität der beobachteten Drehungen.

Diese Ergebnisse beweisen, daß die bestrahlten Triarylmethylgemische zweier Antipoden sind, und daß somit die drei Kohlenstoffvalenzen des freien Radikals keine plane, sondern eine räumliche Anordnung besitzen. Sie stellen auch einen Fall einer totalen Synthese eines optisch aktiven Stoffes aus inaktiven Ausgangsprodukten mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht dar.

Über die apparative Anordnung und die aus den Resultaten sich ergebenden theoretischen Schlußfolgerungen soll demnächst ausführlich berichtet werden.

Athen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität, den 20. Juli 1933.

G. KARAGUNIS und G. DRIKOS.

## Zur Deutung des Sprungs der Supraleitfähigkeit.

R. DE L. KRONIG<sup>4</sup> hat in letzter Zeit ein quantenmechanisches Modell der Supraleitung aufgestellt; weniger geklärt ist dabei der sprunghafte Übergang zum endlichen Widerstand. Nachdem eine Änderung der spezifischen Wärme bei diesem Sprung nachgewiesen wurde<sup>5</sup>, liegt es nahe, ihn als eine Art von allotroper Umwandlung zu betrachten. Schwierigkeiten bereitet dieser Auffassung die Tatsache, daß am Sprungpunkt keine Veränderung des Atomgitters und keine

<sup>1</sup> SCHMIDLIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 45 (1912). — E. WALLIS, Proc. of nat. Acad. of Science of Amer. 16, 215 (1930).

<sup>2</sup> G. KARAGUNIS, Über eine asymmetrische Triarylmethylradikale. Dissertation. Freiburg i. Br. 1926.

<sup>3</sup> W. KUHN u. K. FREUDENBERG, Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. 1932.

<sup>4</sup> R. DE L. KRONIG, Z. Physik 78, 744 (1932); 80, 203 (1933).

<sup>5</sup> W. H. KEESOM u. J. A. KOR, Proc. Amsterdam 35, 743 (1932).

Wärmetönung zu beobachten ist. Ähnliche Schwierigkeiten bietet im metallischen Gebiet — und nur in diesem — der Übergang von der regelmäßigen in die vollkommen regellose Verteilung zweier Atomarten; hauptsächlich auf Grund von Untersuchungen der Umwandlungskinetik ist es hier gelungen, die Verhältnisse weiter aufzuklären. Bei den verschiedenen Legierungen<sup>1</sup> hat man eine Reihe von Zwischenstufen von einer richtigen allotropen Umwandlung mit starker Gitteränderung (z. B. CuPd) an, über eine solche mit sehr geringer Gitteränderung (z. B. AuCu und AuCu<sub>3</sub>) bis zu einem (im Gleichgewicht) stetigen, aber bei einer bestimmten endlichen Temperatur vollendeten Übergang in die regellose Verteilung (FeAl, wahrscheinlich auch FeCo). Bei AuCu zeigte sich<sup>2</sup>, daß die Ausbildung der Atomverteilung die Gitteränderung stark nachhinken kann<sup>3</sup>, daß also die Gitteränderung primär von einer Änderung im System der Bindungselektronen verursacht sein muß, wie sie auch beim Sprung der Supraleitung anzunehmen ist. So kommt man zu folgenden Vorstellungen für diesen: Schon unterhalb des Sprungs ist ein mit steigender Temperatur wachsender Anteil der Elektronen im KRONIGSchen regellosen Zustand; das Metall bleibt supraleitend, wenn auch nur ein kleiner Teil „linear geordnet“ ist. In der freien Energie des Systems bringt dies ein mit dem Logarithmus der Anzahl ungeordneter Elektronen wachsendes Entropieglied mit sich, außerdem aber, wie bei AuCu, ein mit dieser Anzahl selbst wachsendes Entropie- und Energieglied, das davon herrührt, daß die Bahnen der linear geordneten Elektronen offenbar stets eine Vorzugsrichtung besitzen, die den regellosen fehlt. Wie sich thermodynamisch leicht ergibt, würde beim Fehlen der letzteren Glieder die teilweise Ordnung erst bei unendlich hoher Temperatur in die völlige Regellosigkeit übergehen<sup>4</sup>; sind diese Glieder proportional der Anzahl regelloser Elektronen, so geht die teilweise Ordnung bei einer bestimmten endlichen Temperatur stetig ohne Wärmetönung in die völlige Regellosigkeit über, so wie es wohl dem Sprung des Widerstands entspricht. Würden (wie z. B. bei AuCu) diese Glieder stärker als proportional zunehmen, so würde sich im Gleichgewicht ein mehr oder weniger großer un stetiger Übergang zwischen der teilweise und der vollständig regellosen Verteilung ergeben.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule, den 21. Juli 1933. U. DEHLINGER.

Absolutmessung der Streuintensität von CuK $\alpha$ -Strahlung an Argon<sup>5</sup>.

Die Messung der Streuintensität von Röntgenstrahlen an Gasen liefert eine unmittelbare Bestimmung des *Atomformfaktors*. Wegen der geringen Intensität der Streustrahlung im Verhältnis zur Intensität des Primärstrahles sind bisher nur Messungen über den *relativen* Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel ausgeführt worden, welche in sehr guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen waren<sup>6,7</sup>. Die frühere Anordnung<sup>6</sup> zur photographischen Bestimmung des Intensitätsverlaufes wurde so abgeändert, daß die Röntgenintensität des primären, wie auch des gestreuten Strahles, mit einer schwenkbaren Ionisationskammer gemessen werden. Das Verhältnis der

<sup>1</sup> S. z. B. U. DEHLINGER, Erg. exakt. Naturwiss. 10, 325 (1931).

<sup>2</sup> U. DEHLINGER u. L. GRAP, Z. Physik 64, 359 (1930).

<sup>3</sup> Siehe auch die Berechnung des Widerstandsverlaufes auf Grund dieser Annahmen. Z. Physik 83, 832 (1933).

<sup>4</sup> Siehe die Rechnungen von C. WAGNER u. W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem. B 11, 163 (1930).

<sup>5</sup> Eine ausführliche Mitteilung erscheint in den Helv. phys. Acta.

<sup>6</sup> G. HERZOG, Z. Physik 69, 207; 70, 583 u. 590 (1931).

<sup>7</sup> E. O. WOLLAN, Physic. Rev. 37, 862 (1931).