

stimmung, daß eine Feinstruktur (festgestellt beim Kaliumjodid und Natriumjodid) nur mit sehr großer Dispersion zu sehen ist. Bei kleiner Dispersion überlagern sich die eng beieinander befindlichen Niveaus der Schwingungen und Rotationen des Anregungszustandes und daher zeigen sich nur die verwischten Maxima der Schwingungsquanten des Grundzustandes. Da somit der erreichte Anregungszustand seiner Energie nach praktisch mit der Dissoziationsenergie der Halide übereinstimmen muß, ist es ferner möglich, aus der Lage der kurzwelligsten Bande die Dissoziationsenergie der Alkalihalide in normale Atome auszurechnen. Diese Beziehung gilt aber nur, wenn die kurzwelligste Bande wirklich vom Normalzustand des nicht schwingenden Moleküls absorbiert wird. Bei allen Salzen scheint diese Absorption von einem nicht wesentlich höheren Schwingungszustand auszugehen. Beim NaJ konnten wegen des besonders verschwommenen Charakters der Banden im Ultravioletten ihre Abstände genau nur bis zu einer Wellenlänge gemessen werden, die noch relativ weit entfernt von der zur Berechnung der Dissoziationsarbeit benutzten ist. Daher wird dann die Abweichung des so gemessenen Wertes des Grundschwingungsquants vom theoretisch bestimmten verhältnismäßig groß. Die geschilderten Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Grundschwingungsquant		Dissoziationsarbeit	
	Experiment. bestimmt cm <sup>-1</sup>	Theoret. bestimmt cm <sup>-1</sup>	Abbrech. der Banden cal/mol	Chemisch cal/mol
CsJ . . . .	145	153	76 000	75 000
KJ . . . .	250	255	78 000	84 000
NaJ . . . .	320	384	75 000	69 000
CsBr . . . .	185	189	89 000	104 000
KBr . . . .	270	300	87 000	100 000

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität,  
den 28. Juli 1928. K. SOMMERMEYER.

### Die Löslichkeit der Alkaliseifen in Kohlenwasserstoffen.

Es wird allgemein angenommen, daß die Alkaliseifen in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind<sup>1</sup>. Diese Annahme hatte auch zur Erklärung der Bildung von Kohlenwasserstoff-Wasseremulsionen mit Alkaliseifen als Emulgator vom Typ Öl in Wasser und gleichzeitig zur Erklärung der Tatsache, daß als Folge auch kein Phasenumkehr von Wasser/Ölemulsionen in Öl/Wasseremulsionen beobachtbar ist, beigetragen.

Zweifel hinsichtlich der Gültigkeit der Versuche auf welche die obige Annahme beruht, veranlaßten mich die Verhältnisse einer eingehenden Prüfung zu unterziehen mit dem Ergebnis, daß die Löslichkeit der Alkaliseifen im Gegensatz zur obigen Annahme in Kohlenwasserstoffen einwandfrei festgestellt werden konnte. Die Eigenschaften der Lösungen hängen von der Seifenart und auch von der Struktur des Kohlenwasserstoffes ab. Die Lösungen sind zumeist hochviscos oder gallertartig erstarrt, bei höheren Temperaturen sind sie leichter beweglich. Geringe Mengen von Phenolen, Alkoholen und Wasser fördern die Löslichkeit oft. Es besteht Wahrscheinlichkeit für die Annahme, daß bei normalen Temperaturen eine begrenzte Quellbarkeit der Alkaliseifen in Kohlenwasserstoffen

<sup>1</sup> Vgl. z. B. BANCROFT, J. phys. Chem. 16, 746.

vorherrsch, während bei höheren Temperaturen die Löslichkeit stark zunimmt.

Sollte die Löslichkeit der Seifen in beiden Phasen einer Emulsion auf die entstandene Emulsionsart einen Einfluß ausüben, so müßten Kohlenwasserstoff-Wasser-systeme je nach der Seifenkonzentration Emulsionen vom Typ Wasser/Öl bzw. Öl/Wasser bilden. Nachdem die Öl/Wasseremulsionen bei kleinen Seifenkonzentrationen entstehen, wobei in der Ölphase fast oder überhaupt keine Seife vorhanden ist, müßten sich die Wasser/Ölemulsionen voraussichtlich bei hohen Seifenkonzentrationen in der Ölphase bilden können. Da bisher nur Systeme mit kleinen Seifenkonzentrationen untersucht wurden, konnte die Entstehung von Wasser-Ölemulsionen nicht beobachtet werden. Es konnte einwandfrei bewiesen werden, daß bei hohen Seifenkonzentrationen tatsächlich Wasser/Ölemulsionen entstehen und daß diese je nach Zusammensetzung bzw. Beschaffenheit der beiden Phasen eine verschiedene Beständigkeit aufweisen. Es konnte auch beobachtet werden, daß diese Wasser/Ölemulsionen bei weiterem Zusatz von Wasser ihre Phasen umkehren, d. h. es entstehen Öl/Wasseremulsionen, wobei die Volumverhältnisse der beiden Phasen scheinbar keine Bedeutung haben. Der Umkehr erfolgt vielmehr bei einer kritischen Seifenkonzentration. Schüttelt man die beiden Phasen in Gegenwart einer Alkaliseife als Emulgator zusammen, so verteilt sich die Seife zwischen beiden Phasen und es entsteht ein Verteilungsgleichgewicht. Dieses Verteilungsgleichgewicht wird von einem Adsorptionsgleichgewicht an der Grenzfläche überlagert. Abgesehen von diesem Gleichgewichtszustand, ändert die Seife bei höheren Konzentrationen die gegenseitige Löslichkeit der beiden Phasen in weiten Grenzen, wodurch die Entstehung und die Eigenschaften der Emulsionen äußerst stark beeinflußt werden.

Berlin NW 6, Physiologisches Institut, Tierärztliche Hochschule, den 14. Juli 1928. JOSEF WEICHERTZ.

### Zur Frage der enzymatischen Rohrzuckerspaltung.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>1</sup> habe ich auf Grund des in den letzten Monaten gewonnenen experimentellen Materials<sup>2</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß die Disaccharidspaltungen durch die Tätigkeit einfacher Glucosidasen hervorgerufen werden. Damit wäre die Spezifität auf die sterische und innerkonfigurative Anordnung der glucosidisch verknüpften Zucker beschränkt. Für die Spaltung von Disacchariden des Maltosetyps wäre also nur eine Glucosidase verantwortlich zu machen, während die nicht reduzierenden Disaccharide bei Ungleichheit der Komponenten Angriffsmöglichkeit für zwei Glucosidasen bieten würden. Auch bei dieser Annahme könnte die Rohrzuckerhydrolyse — allerdings in anderem Sinne als nach der Zweienzymtheorie (KUHNE) — durch zwei verschiedene Enzyme, nämlich eine  $\beta$ -h-Fruktosidase und eine  $\alpha$ -Glucosidase bewerkstelligt werden. Diese Anschauung hat inzwischen eine überraschende Bestätigung erfahren. Es konnte gezeigt werden, daß die von WILLSTÄTTER und BAMANN<sup>3</sup> vorgenommene Tren-

<sup>1</sup> WEIDENHAGEN, Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 1928, 406.

<sup>2</sup> WEIDENHAGEN, Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 1928, 125; WEIDENHAGEN und DEY, Z. Ver. dtsh. Zuckerind. 1928, 242.

<sup>3</sup> WILLSTÄTTER und BAMANN, Z. physiol. Chem. 1926, Nr 151, 273.

nung von Maltase und Saccharase als Trennung der  $\beta$ -h-Fruktosidase und  $\alpha$ -Glucosidase anzusehen ist. Läßt man nämlich die „saccharasefreie Maltase“ bei der optimalen Wasserstoffionenkonzentration von  $p_H = 7,0$  auf Rohrzucker einwirken, so ist eine Hydrolyse von der Größenordnung der Maltosespaltung zu beobachten, während bei der für die Fructosidase-wirkung günstigen Wasserstoffzahl von  $p_H = 4,6$  keinerlei Saccharosespaltung konstatiert werden konnte. In Übereinstimmung mit der Theorie bleibt auch bei  $p_H = 7,0$  die Raffinosehydrolyse vollständig aus. Dagegen konnte mit Autolysaten aus untergäriger Bierhefe beliebig Melezitosespaltung erreicht werden, wenn nur die Autolyse so geleitet wurde, daß die  $\alpha$ -Glucosidase (Maltase) wirksam blieb. Das Problem der Disaccharidspaltungen wird eine weitere eingehende Bearbeitung erfahren.

Berlin, Forschungsabteilung des Instituts für Zuckerindustrie, den 18. Juli 1928. RUDOLF WEIDENHAGEN.

### Über den Starkeffekt zweiter Ordnung beim Wasserstoff.

In Weiterführung der Arbeit über die zeitliche Anpassung der H-Atome bei plötzlichen elektrischen Feldänderungen habe ich gemeinsam mit Herrn R. GEBAUER weitere Versuche angestellt, bei denen nunmehr statt der LO SURDO-Anordnung die STARKSche Anordnung mit getrenntem Feld verwendet wurde.

Die Kanalstrahlen traten durch einen ca. 0,1 mm breiten Schlitz (feldfreier Raum) in der Kathode in ein elektrisches Feld, welches zwischen der Kathode und einer in ganz geringer Entfernung angebrachten Gegenelektrode durch Anlegen hoher Spannungen erzeugt wurde (s. Fig. 1). Der Schlitz und der Feldraum wurden auf den Spalt des Spektralapparates abgebildet. Auch bei dieser Anordnung zeigte sich eine zeitliche Anpassung der Atome an den Feldzustand, indem außer dem Aufspaltungsbild der ruhenden Intensität ein zweites, offenbar der bewegten Intensität zukommendes Aufspaltungsbild zutage trat. (Wir werden demnächst an anderer Stelle auf diese Versuche näher eingehen.)

Es gelang mit dieser Anordnung Felder bis zu 420000 Volt/cm zu erhalten. Die dazu notwendigen Spannungen wurden mit Hilfe eines Glühkathodengleichrichters erzeugt. Die gewählte Anordnung gab

uns nun die Möglichkeit, den Starkeffekt erster Ordnung, sowie den Starkeffekt zweiter Ordnung in Feldern bis zu 420000 Volt/cm zu beobachten. Der Starkeffekt zweiter Ordnung, der bekanntlich in einer Rotverschiebung der Aufspaltungskomponenten besteht, wurde zuerst von EPSTEIN<sup>1</sup> berechnet. Von SOMMERFELD<sup>2</sup> wurden dann die von TAKAMINE und KOKUBU<sup>3</sup> nach der LO SURDO-Methode beobachteten Rotverschiebungen als Starkeffekt zweiter Ordnung erkannt und ein quantitativer Vergleich mit der Theorie von EPSTEIN angestellt, wobei sich Abweichungen ergaben. Von FOSTER<sup>4</sup> und KIUTI<sup>5</sup> wurde die Rotverschiebung ebenfalls nach der LO SURDO-Methode beobachtet, von letzterem in Feldern bis zu 290600 Volt/cm. Da aber besonders die höheren Komponenten nach dieser Methode sehr schief einlaufen, läßt sich die aus dem Starkeffekt erster Ordnung berechnete Feldstärke sowie die Rotverschiebung nur sehr ungenau ermitteln, wie die Messungen von KIUTI zeigen. Bei unseren Messungen nach der STARK-Methode ist diese Fehlerquelle vermieden. Wir waren nun in der Lage, sowohl die theoretisch geforderte Proportionalität zwischen Rotverschiebung und Quadrat der Feldstärke zu prüfen, als auch die Verschiebung für die einzelnen Aufspaltungskomponenten exakt zu messen.

Ein erhöhtes Interesse gewinnt der Starkeffekt zweiter Ordnung durch die Tatsache, daß dieser Effekt nach der SCHRÖDINGERSchen Theorie einen größeren Wert hat, als nach der ursprünglichen Quantentheorie, wie GREGOR WENTZEL<sup>6</sup> und IVAR WALLER<sup>7</sup> in ihren theoretischen Ableitungen gezeigt haben. Die quadratische Abhängigkeit bleibt bei beiden Theorien erhalten.

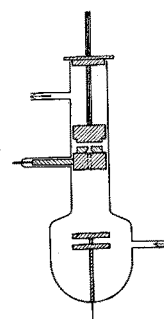


Fig. 1.

- <sup>1</sup> P. EPSTEIN, Ann. Physik 51, 184 (1916).
- <sup>2</sup> A. SOMMERFELD, Ann. Physik 65, 36 (1921).
- <sup>3</sup> T. TAKAMINE und N. KOKUBU, Proc. Tok. Math. Phys. Soc. 9, 394 (1918).
- <sup>4</sup> J. S. FOSTER, Astrophys. J. 63, 101 (1926).
- <sup>5</sup> M. KIUTI, Jap. J. of Phys. 4, 13 (1925).
- <sup>6</sup> G. WENTZEL, Z. Physik 38, 518 (1926).
- <sup>7</sup> I. WALLER, Z. Physik 38, 635 (1926).

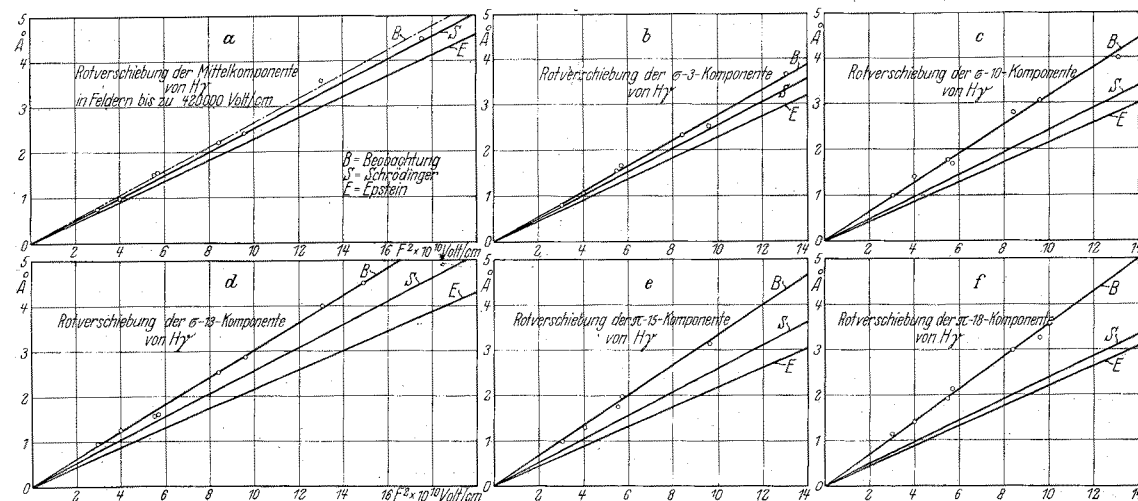


Fig. 2.