

R. S u h r m a n n , Breslau: „Untersuchungen im ultraroten Absorptionsspektrum über die Beeinflussung des Wassers durch H- und OH-Ionen in hochkonzentrierten Säuren und Laugen.“

Bei dem Einfluß von Salzen auf das Absorptionsspektrum des Wassers im Ultrarot ist der Depolymerisationseffekt (beruhend auf der Dissoziation der hochpolymeren Wassermoleküle und die Ausrichtung der einzelnen Wassermoleküle im elektrischen Feld der Ionen) und der Hydratationseffekt zu unterscheiden. Der Depolymerisationseffekt äußert sich in einer wesentlichen Verschärfung der Wasserbanden bei 0,98, 1,20 und 1,96 μ , der Hydratationseffekt in einer geringen Verschiebung der Banden nach längeren Wellen. Eine prinzipiell andere Veränderung erleiden die Wasserbanden unter dem Einfluß von H- und OH-Ionen. 5,50molare und 2,75molare Salzsäurelösungen sowie 2,80molare und 1,40molare Schwefelsäurelösungen verändern das Wasserspektrum vollkommen gleichartig. Die Banden bei 0,98, 1,20 und 1,96 μ werden etwas, die bei 1,45 μ wird stark geschwächt und die Absorption auf der langwelligen Seite der Banden stark erhöht. Diese Erscheinung ist auf die Bindung der Wassermoleküle durch die H-Ionen zurückzuführen. Die Zahl der gebundenen Wassermoleküle in Salzsäure wird zu 1 H_2O pro 1 H-Ion berechnet. Aus den Absorptionskurven des reinen Wassers und denen des Wassers in den Salzsäurelösungen ergeben sich die gleichen Hydroxonium-Absorptionskurven für beide Salzsäurelösungen. Aus dem H_3O^+ -Spektrum ist zu erkennen, daß die H-Ionen nicht fest mit den Wassermolekülen verbunden sind, sondern daß sie sich in einem dauernden Platzwechsel befinden. Für 2,8molare Schwefelsäure berechnen sich 4,4 Mol Hydroxonium pro Liter, für 1,4molare 2,3 Mol Hydroxonium pro Liter. Die Absorptionskurven des Wassers in Kalilauge sind ähnlich denen in Säuren. Die Berechnung ergibt hier etwa 2 Wassermoleküle pro OH⁻-Ion. —

O. Heusler, Marburg: „Gitterstruktur und Ferromagnetismus der Mn-Al-Cu-Legierungen. 2. Teil: Magnetische und elektrische Untersuchungen.“

Fr. Heusler hatte gefunden, daß nicht nur Eisen, Nickel und Kobalt ferromagnetisch sind, sondern daß es auch manganhaltige Legierungen gibt, die einen beträchtlichen Ferromagnetismus aufweisen. Die röntgenographische Untersuchung ferromagnetischer Mn-Al-Cu-Legierungen durch den Vortr. ergab, daß diese Legierungen durch eine ternäre Überstruktur vom Typus Cu₂MnAl ausgezeichnet sind, die bei frisch abgeschreckten Legierungen durch eine gewisse Fehlordnung gestört ist, mit zunehmender Alterung jedoch immer besser geordnet wird. Die magnetische und elektrische Untersuchung ergab nun in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund ein Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Zusammensetzung Cu₂MnAl. Legierungen dieser Zusammensetzung haben auch den höchsten Curie-Punkt und die höchste elektrische Leitfähigkeit. Als Träger des Ferromagnetismus werden die Manganatome angesehen, während dem Kupfer und dem Aluminium nur die Rolle einer Füllmasse zugeschrieben wird. Diese Auffassung steht mit der Ersetzbarkeit von Cu und Al durch andere Metalle im Einklang, Al kann z. B. durch Sn ersetzt werden. —

P. G ü n t h e r (mit H. Tittel), Berlin: „Die Bildung von Silber in der photographischen Schicht unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen.“ (Vorgetragen von P. G ü n t h e r.)

Die bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge 0,245—1,54 Å auf die photographische Schicht erzielte Quantenausbeute, d. i. die Zahl der pro eingestrahltes Röntgenlichtquant gebildeten Silberatome, wurde bestimmt. Die Quantenausbeute erwies sich als stark abhängig von der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlen. Für die chemische Wirkung in der photographischen Schicht ist nur derjenige Bruchteil der Röntgenstrahlenenergie wirksam, der in kinetische Energie sekundärer Elektronen verwandelt wird. Auch von dieser Energie werden aber nur etwa 5—20% zur Lösung der chemischen Bindung, d. h. zur Erzeugung von Silberatomen ausgenutzt. Beim Laue-Film der I. G. müssen zur Abscheidung eines Grammatoms Silber etwa 1200 kcal in die kinetische Energie von Sekundärelektronen verwandelt werden. — Bei den Versuchen mit dem Laue-Film wurde die charakteristische Strahlung verschiedener Antikathoden durch Filterung weitgehend monochromatisiert. Es gelang, in 40—100 Millampere-

stunden eine Silberabscheidung von 2—4 · 10⁻⁵ g zu erhalten, die elektrometrisch titriert wurde. Die Intensität der Röntgenstrahlen wurde ionometrisch bestimmt. —

K. F i s c h b e c k , Tübingen: „Farbaufnahme und Farbgleichgewicht mit Cellophan.“

Cellophan verhält sich färberisch genau wie Kunstseide. Es ist zur Untersuchung der Farbaufnahme viel besser geeignet als Kunstseide, weil man unmittelbar photometrieren kann. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme von vorgequollenen, glycerinfreien Cellophanfolien nicht durch den Adsorptionsvorgang, sondern durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird. Das Farbgleichgewicht kann durch die Langmuirsche Adsorptionsisotherme gut interpretiert werden. Die Farbstoffaufnahme erweist sich als von der Temperatur unabhängig. Die Versuche sind mit substantiven Farbstoffen, wie Siriusblau, Kristallviolett und Fuchsin, ausgeführt worden. Beim Eindringen von 1 Mol Fuchsin aus der Lösung in die Folie werden 5,7 kcal frei.

Physikalische Gesellschaft zu Berlin.

Berlin, 16. Juni 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. v. L a u e .

K. Philipp: „Über das positive Elektron“ (nach Arbeiten von Anderson, Blackett und Meitner und Philipp).

Ein positives Elektron ist ein Teilchen, dessen Masse und dessen Größe der Ladung denen des negativen Elektrons gleich sind, dessen Ladung jedoch positiv ist. Solche Teilchen wurden zum erstenmal von C. D. Anderson¹⁾ bei der Untersuchung der Energieverteilung der Höhenstrahlung in der Wilson-Kammer beobachtet. Befindet sich die Kammer in einem starken Magnetfeld, so werden die von der Höhenstrahlung erzeugten geladenen Teilchen derart abgelenkt, daß ihre Bahnen gekrümmt verlaufen. Aus dem Krümmungsradius läßt sich die Energie der Teilchen berechnen. Die Aufnahmen zeigten nun Bahnen, die in einander entgegengesetzter Richtung gekrümmt waren, die also teils von positiv, teils von negativ geladenen Teilchen herrührten. Die negativen Teilchen waren Elektronen. Die spezifische Ionisation durch die positiven Teilchen war annähernd dieselbe wie durch die negativen. Wurde die Wilson-Kammer durch eine 6 mm dicke Bleiplatte in zwei Abschnitte geteilt, so wurden oberhalb und unterhalb der Platte Bahnen eines Teilchens beobachtet, die in derselben Richtung abgelenkt sind, aus deren Krümmungsradius sich jedoch ein Energieunterschied von einem Drittel ergibt. Das läßt sich nur so erklären, daß ein positives Teilchen kleiner Masse beim Durchgang durch die Bleiplatte ein Drittel seiner Energie verliert. Aus der Reichweite, die das Teilchen noch nach dem Durchgang durch die Bleiplatte hat, ergibt sich, daß seine Masse etwa die eines Elektrons sein muß. Anderson schlägt vor, in Analogie zum Neutron das positive Elektron „Positron“ und das negative Elektron „Negatron“ zu nennen. Blackett und Occhialini²⁾ haben diese Versuche nach einer verbesserten Methode wiederholt und ebenfalls positiv und negativ gekrümmte Bahnen gefunden, und damit die Existenz des positiven Elektrons bestätigt. — Meitner und Philipp³⁾ hatten auf ihren Aufnahmen der Neutronenstrahlung des Berylliums auch Bahnen von β -Strahlen beobachtet. Sie haben jetzt ihre Versuche wiederholt und auf die Kammer ein Magnetfeld einwirken lassen. Die Strahlenquelle, Po + Be, befand sich in einer Messinghülle in der Wilson-Kammer. Dabei ergaben sich ebenfalls Ablenkungen von positiven und negativen Teilchen von Elektronenmasse, die von Po allein nicht ausgelöst wurden. Als maximale Energie der Teilchen wurde 4×10^6 V gefunden. Unter den Teilchen, deren Energie größer als 1×10^6 V ist, befanden sich dreimal so viel negative Teilchen wie positive. Zu gleichen Ergebnissen kamen Chadwick, Blackett und Occhialini⁴⁾.

¹⁾ C. D. Anderson, Physical Rev. (2) 41, 405 [1932]; Science 76, 238 [1932].

²⁾ P. M. S. Blackett, G. P. S. Occhialini, Proceed. Roy. Soc., London (A) 139, 699 [1933].

³⁾ L. Meitner, K. Philipp, Naturwiss. 20, 929 [1932]; 21, 286 [1933].

⁴⁾ J. Chadwick, P. M. S. Blackett, G. P. S. Occhialini, Nature 131, 473 [1933].

Bei ihren Versuchen befand sich die Strahlenquelle, Po + Be, außerhalb der Wilson-Kammer. Im Innern der Kammer war eine Bleischicht von 2 mm Dicke angebracht, die der Wirkung der Strahlung des Berylliums (γ -Strahlen + Neutronen) ausgesetzt war. Auch diese Forscher fanden im Magnetfeld Bahnen positiver Teilchen, deren Energieverlust beim Durchgang durch eine Kupferfolie derselbe war wie der für negative Elektronen. Als maximale Energie ergab sich $3,3 \times 10^6$ V. Als Bahnen positiver Elektronen sind auch die von Curie und Joliot⁵⁾ bei Neutronenversuchen gefundenen zu deuten, die entgegengesetzt gekrümmt waren wie die übrigen und für die es früher keine Erklärung gab. Die von den verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen lassen also keinen Zweifel an der Existenz positiver Elektronen. Zweifelhaft ist nur ihre Herkunft. Sie könnten sowohl durch Neutronen als auch durch die diese begleitenden γ -Strahlen durch Stoß auf das die Quelle umgebende Metall erzeugt worden sein. Wird die Neutronenstrahlenquelle durch ThC'', eine Quelle harter γ -Strahlen, ersetzt, so werden, wie Meitner und Philipp⁶⁾ neuerdings gefunden haben, ebenfalls positive Elektronen ausgelöst. Auch Versuche von Curie und Joliot⁷⁾ sprechen dafür, daß die γ -Strahlen die positiven Elektronen erzeugen, und zwar finden diese Forscher, daß um so weniger positive Elektronen erzeugt werden, je kleiner das Atomgewicht des Strahlers ist, so entstehen z. B. aus Aluminium weniger positive Elektronen als aus Blei. Durch die Untersuchungen von Meitner und Philipp ist jedenfalls eindeutig gezeigt, daß γ -Strahlen von $2,6 \times 10^6$ V Energie positive Elektronen zu erzeugen vermögen.

Anschließend daran skizziert Dellbrück die Theorie von Dirac⁸⁾, der die Existenz von positiven Elektronen bereits vor drei Jahren vorausgesagt hat. In der relativistischen Quantentheorie hat die Wellengleichung für ein Elektron, das sich in einem elektromagnetischen Feld bewegt, außer den gewünschten Lösungen, für die die kinetische Energie des Elektrons positiv ist, auch die gleiche Anzahl unerwünschter Lösungen, für die die kinetische Energie des Elektrons negativ ist. Diese Zustände mit negativer Energie schienen keinen physikalischen Sinn zu haben. Nach Dirac ist diese Schwierigkeit der negativen Energiezustände nun folgendermaßen zu lösen: Die stabilsten Zustände eines Elektrons sind die mit negativer Energie. Alle Elektronen der Welt streben danach, unter Emission von Strahlung in diese Zustände überzugehen. Auf Grund des Pauli-Verbots darf sich jedoch in jedem dieser Zustände nur ein Elektron befinden. Es ist nun anzunehmen, daß alle Zustände negativer Energie besetzt sind. Dann hat ein Elektron mit positiver Energie sehr wenig Aussicht, auf einen Zustand mit negativer Energie zu fallen, alle seine Zustandsänderungen können sich nur auf solche mit positiver Energie beziehen, und es verhält sich so, wie wir es von Elektronen gewohnt sind. Ist die Verteilung der Elektronen in den negativen Energiezuständen vollkommen gleichmäßig, so sind diese von uns nicht beobachtbar, wir können nur die Abweichungen von der gleichmäßigen Verteilung bemerken. Wird nun aber etwa durch Stoß mit Hilfe von γ -Strahlen ein Elektron aus einem Zustand negativer Energie herausgehoben, wozu eine Energie von $2 \text{ mc}^2 = 1,02 \times 10^6$ V nötig ist, so verhält sich der jetzt leere Zustand, das „Loch“, das von lauter besetzten Zuständen negativer Energie umgeben ist, so, als wäre es mit einem positiven Elektron besetzt und seine Umgebung leer. Nach Dirac stellen diese Löcher, die sich exakt als Bahnen beschreiben lassen, die positiven Elektronen dar. Die hier entwickelte Vorstellung hinsichtlich der Löcher hat ihre Analogie in den Röntgenniveaus.

R. Schulze: „Über den lichtelektrischen Effekt.“

Zur Entscheidung der Frage, ob der äußere lichtelektrische Effekt, der in der Abtrennung eines Elektrons bei Bestrahlung beruht, wesensgleich ist mit dem inneren lichtelektrischen Effekt, der sich in einer Erhöhung der Leitfähigkeit bei Bestrahlung äußert, wurde versucht, den äußeren lichtelektrischen

Effekt gleichfalls an Isolatoren festzustellen, an denen man bisher nur den inneren lichtelektrischen Effekt beobachtet hatte. Der positive Ausgang dieser Versuche spricht dafür, daß der äußere Effekt nicht an das Vorhandensein freier Leitungselektronen, sondern an die atomare Struktur der Materie geknüpft ist. Umgekehrt gelang es, auch den inneren Effekt an Metallen, an denen bisher nur der äußere Effekt nachgewiesen worden war, aufzufinden. Dem stand die Schwierigkeit entgegen, an den Enden eines Metalles ein Potential aufrechtzuerhalten. Die Versuche wurden infolgedessen an äußerst dünnen Metallschichten durchgeführt, die einen erheblichen Ohmschen Widerstand zeigen. Beide Effekte wurden also als unabhängig von der Gegenwart von Leitungselektronen und abhängig von der atomaren Struktur des Materials erkannt. Der lichtelektrische Effekt ist an Ionisierungsvorgänge geknüpft — es liegt eine gewisse Parallelität zwischen Ionisierungspotential der Elemente und ihrem lichtelektrischen Verhalten vor — und ordnet sich somit in den Kreis der übrigen lichtelektrischen Vorgänge ein. Das Maximum des lichtelektrischen Effekts liegt bei einer Schichtdicke von etwa 10μ . Die freie Weglänge des lichtelektrischen Effekts beträgt $3 \text{ m}\mu$.

Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

15. Mai 1933.

Prof. Dr. K. Heß, Berlin-Dahlem: „Über den Mechanismus der Quellungs- und Lösungsvorgänge bei Cellulose und Stärke und seine Bedeutung für Konstitutionsfragen.“ (Mit Filmvorführung.)

Für die Beurteilung der Grundlagen zur Konstitutionsermittlung von Cellulose ist die Kenntnis der Vorgänge bei der Quellung und Lösung wesentlich. Schwierigkeiten entstehen dadurch, daß fast alle Erscheinungen komplex sind und sich verschiedene Einzelvorgänge überlagern. Vortr. erörtert drei Hauptpunkte:

I. Ein wesentlicher Vorgang bei der Quellung und Lösung von Cellulose und Cellulosederivaten ist eine typische chemische Reaktion zwischen Quellmittel und Substrat. Eine charakteristische Eigenschaft der Cellulose ist ihre Fähigkeit, im heterogenen System rasch durchzureagieren. Die daraus früher gezogene Folgerung, daß es sich um eine „quasihomogene“ Reaktion handelt, trifft jedoch nicht zu, wie die röntgenographische Untersuchung partiell acylierter Fasern ergab¹⁾; die Reaktion verläuft vielmehr micellar-heterogen. Wegen dieser Reaktionsweise der Cellulose handelt es sich auch nicht um die Bildung stöchiometrischer Verbindungen, wenn eine Reaktion aus irgendeinem Grunde vor der vollständigen Umsetzung zum Stillstand kommt, und es ist nicht möglich, durch Bestimmung des Oxydationswertes („Jodzahl“ usw.) auf die Kettenlänge zu schließen²⁾. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen auch in kolloid-dispersen Systemen vor: der Verlauf der Verseifung von Celluloseacetat im heterogenen System und in Dioxan-Alkohol-Lösung fällt zusammen. In primärer Reaktion tritt bei der Quellung, ähnlich wie bei der Veresterung, ein Reaktionsprodukt mit scharfen Interferenzen auf, wobei allerdings die Existenz von zwei Reihen von Produkten, die der nativen und mercerisierten Cellulose entsprechen, Komplikationen bedingt. Man hat früher von anderer Seite eine Unschärfe der Diagramme als Argument für eine besondere chemische Konstitution der Cellulose betrachtet, tatsächlich handelt es sich um methodische Unvollkommenheiten. Im Gegensatz zu der Auflösung normaler Kristalle in Flüssigkeiten, wobei ein Abschmelzen und eine Auflösung von der Oberfläche aus eintritt, vollzieht sich bei Cellulose und ähnlichen Naturstoffen die Lösung von innen nach außen; nach Eindringen der Flüssigkeit durch das Hautsystem³⁾ entsteht im Faserinnern eine lösliche Verbindung, die durch die semipermeablen Hämle an der Auflösung gehindert wird, bis diese

¹⁾ Vgl. Heß u. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 157 [1931].

²⁾ Vgl. Heß, Dziengel u. Maß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1923 [1930]. Heß u. Sakurada, ebenda 64, 1183 [1931].

³⁾ Vgl. Heß, Ztschr. angew. Chem. 43, 178, 300, 471 [1930].

⁵⁾ I. Curie, F. Joliot, Journ. Physique 4, 21 [1933].

⁶⁾ L. Meitner, K. Philipp, Naturwiss. 21, 468 [1933].

⁷⁾ I. Curie, F. Joliot, Compt. rend. Acad. Sciences 196, 1105, 1581 [1933].

⁸⁾ P. A. M. Dirac, Proceed. Roy. Soc., London (A) 126, 360 [1929/30].