

bildet in einzelne Rasterzeilen, ebenso wie umgekehrt bei der Wiedergabe die Zuordnung dieser Rasterzeilen zu den zugehörigen Filterstreifen. Dieses Prinzip ist bereits früher beim *Keller-Dorian-Film*, beim alten *Agfacolorlinsenrasterfilm* und beim *Kodacolorfilm* verwendet worden. Es konnte jedoch nur dem Amateuren dienstbar gemacht werden, da die Filme nicht kopierbar waren.

Beim *Berthon-Siemens*-Verfahren ist der Arbeitsprozeß bei einem Linsenrasterfilm zum erstenmal so durchgestaltet, daß mit Sicherheit in einem Arbeitsgang, der sich an die übliche Art der Schwarz-Weiß-Kinofilmbearbeitung anlehnt, einwandfreie Kopien hergestellt werden können. Voraussetzung hierfür ist, daß auch der chemische Teil des Verfahrens zwangsläufig arbeitet. Die Grundlage hierzu stellt der von *Perutz* fabrizierte Farben-Aufnahme- und Kopierfilm in Verbindung mit dem bei *Siemens* ausgearbeiteten Entwicklungsverfahren dar. Der Aufnahmefilm trägt eine Umkehrémulsion von höchstem Auflösungsvermögen und völliger Gleichmäßigkeit des Korns. Bei der heute üblichen Umkehrentwicklung liefert dieser Film eine Schwärzungskurve mit nur geringer Krümmung in den Schattenpartien und einem langen geraden Teil. Dadurch ist einerseits ein Detailverlust in den Schatten vermieden und andererseits ein hinreichender Umfang an Helligkeitsstufen auch für die Aufnahmen von kontrastreichen Objekten gesichert. Trotz der geringen Dicke der Schicht von nur  $8 \mu$ <sup>33)</sup> ist die maximale Schwärzung genügend hoch.

Für die Farbwiedergabe ist die Güte des Auflösungsvermögens von besonderer Bedeutung. Dieses ist nicht nur von der Emulsion allein abhängig, sondern auch von dem Gehalt des Erstentwicklers an Bromsilberlösungsmitteln<sup>34)</sup>.

Bei kleinen Schichtelementen, wie sie in den Rasterzeilen vorliegen, verkleinert sich bei einem gegebenen Belichtungsunterschied der herausentwickelte Schwärzungsunterschied deshalb, weil das Licht in der Schicht diffus zerstreut wird. Diese Erscheinung wird kompensiert, wenn das Bromsilberlösungsmitte in den stark belichteten Bildstellen relativ stärker

lösend wirkt als in den schwach belichteten. In diesem Falle zeigt der Film nach der Umkehrung ein Transparenzverhältnis zwischen stark belichteten und schwach belichteten Rasterzeilen, das dem wirklichen Belichtungsverhältnis entspricht oder dieses sogar noch übertrifft. Das ist gleichbedeutend mit einer Steigerung des Auflösungsvermögens.

Von den oben erwähnten Originalpositiven, mit denen man sich bei den sonst bekannten Linsenrasterverfahren begnügen mußte, werden nach einem von *Siemens* ausgestalteten Verfahren Kopien hergestellt, welche in den einzelnen Kinotheatern zur Vorführung kommen. Das Kopieren geschieht nicht im Kontaktverfahren, sondern auf optischen Wege. Es ist hier nicht der Ort, über die optischen Vorgänge dabei zu berichten, obwohl sie einen der interessantesten Teile des ganzen Verfahrens darstellen. Es sei aber auf die bisher bei keinem anderen Farbenverfahren angewandte Steuerung<sup>35)</sup> der Farbe beim Kopieren hingewiesen, die es gestattet, auf Grund einer Vorführung des Originals die farbige Gestaltung jeder einzelnen Szene so zu beeinflussen, daß eine unwahrscheinlich und „kitschig“ wirkende Farbwiedergabe vermieden wird, deren ständiges Auftreten bei den „automatischen“ Verfahren den Farbenfilm in manchen Teilen des Publikums leider schon etwas in Verruf gebracht hat.

Überblickt man den heutigen Stand der Farben-Kinematographie, so muß man feststellen, daß bisher nur zwei Verfahren so durchgebildet sind, daß normale Spielfilme gedreht werden können und eine beliebige Zahl von Kopien für die Theater zur Verfügung stehen: es sind dies der *Technicolor*- und der *Berthon-Siemens-Farbenfilm*. Der *Gasparcolorfilm* nimmt eine gewisse Mittelstellung ein, indem er vorläufig nur auf eine bestimmte Art von Filmen beschränkt geblieben ist, während beim *Dufaycolorfilm*, beim neuen *Kodachrom*- und ebenso beim neuen *Agfacolor*-Verfahren über die Frage der praktischen Kopierbarkeit noch keine endgültigen Angaben vorliegen. [A. 12.]

<sup>33)</sup> Franz. Pat. 754673.

<sup>34)</sup> D. R. P. 631226.

<sup>35)</sup> D. R. P. 630616.

## Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE

Physikalisch-chemisches und Elektrochemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule München

Ringer. 16. November 1936

Wie wichtig nähere Kenntnisse über die Wirkung und die Ursache der Nebenvalenzkräfte sind, sieht man, wenn man bedenkt, daß sie z. B. die Ursache sind für die Kondensation von Gasen zu Flüssigkeiten oder zu Kristallen mit Molekülgittern. Ferner werden die mannigfaltigen Erscheinungen der Kolloidchemie, der Katalyse, der Polymerisation und der Molekülverbindungen, um nur einige Gebiete zu nennen, verursacht oder eingeleitet durch die Wirkung von Nebenvalenzkräften (*van der Waalssche Kräfte*). Von diesen unterscheidet man heute folgende Arten:

1. Die gegenseitige Anziehung permanenter Dipole,
2. den auf der gegenseitigen Polarisierbarkeit beruhenden Induktionseffekt, beides Wirkungen, die sich klassisch aus der elektrostatischen Anziehung erklären lassen<sup>2)</sup>;
3. den

von den kurzperiodischen gegenseitigen Störungen der Elektronenbahnen herrührenden Dispersionseffekt<sup>3)</sup> und 4. die Resonanzkräfte, die auftreten, wenn die Anregungsenergie des einen Partners auch vom anderen Partner aufgenommen werden kann<sup>4)</sup>. Diese beiden letzteren Kräfte werden von der Quantenmechanik erklärt. Bei komplizierteren Molekülen weiß man bis heute noch wenig, welche Kräfte im einzelnen Fall wirksam sind und welche Veränderungen sie in den beeinflußten Molekülen zustande bringen können. Die Kräfte sind i. allg. klein, und die durch sie verursachten Bindungen werden teilweise bereits durch Energien in der Größenordnung der Wärmebewegung bei gewöhnlicher Temperatur wieder gelöst. Die Methoden, die Aussagen über die *van der Waalsschen* Kräfte erlauben, sind daher nicht zahlreich. Insbes. kann man wenig über den Ort ihres Angriffs aussagen. Hier soll an Hand einiger Beispiele berichtet werden, wie weit die Messung der Licht-

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München am 9. Juli 1936.

<sup>2)</sup> P. Debye, Physik. Z. 21, 178 [1920]. Weitere Literatur s. Handbuch der Physik, Bd. 24, 2, Kap. 1. Berlin 1933.

<sup>3)</sup> F. London, Z. Physik 63, 245 [1930]; Z. physik. Chem., Abt. B. 11, 222 [1930].

<sup>4)</sup> R. Eisenschitz u. F. London, Z. Physik 60, 520 [1930].

absorption von Lösungen berufen ist, Klärung zu bringen<sup>5)</sup>.

Zunächst ist es notwendig, kurz auf den Mechanismus der Lichtabsorption einzugehen. Die einfachsten Verhältnisse liegen vor, wenn die Absorption des Lichtquants  $h\nu$  lediglich zu einer Erhöhung der Elektronenenergie im Molekül führt. Diesen Fall haben wir im isolierten Atom, wo im Spektrum eine oder mehrere verhältnismäßig weit auseinanderliegende Absorptionslinien auftreten.

Unterliegt ein solches Atom der Kraftwirkung von Nachbarmolekülen, so wird die Absorptionslinie verbreitert. Liegt das Atom gelöst in einer Flüssigkeit vor, so ist durch Nähe und Zahl der beeinflussenden Nachbarn die Wirkung stärker. Beobachtungen des reinen Elektronensprungs wurden bisher nur am Quecksilberatom gemacht, dessen Resonanzlinie bei  $2537\text{ Å}$  in verschiedenen Lösungsmitteln von *Reichardt* und *Bonhöffer*<sup>6)</sup> gemessen wurde. Die schmale Absorptionslinie ist z. B. in Hexan auf eine Halbwertsbreite von etwa  $500\text{ cm}^{-1}$ , in Wasser von etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  verbreitert. Außer der Verbreiterung tritt auch noch eine Verschiebung und Aufspaltung in 2 Banden ein, die von der Dichte und Natur der umgebenden Moleküle abhängig ist. Es gibt zwar in den einatomigen Ionen, z. B.  $\text{Cu}^{++}$ <sup>7)</sup> oder  $\text{J}^-$ <sup>8)</sup>, weitere Moleküle, bei denen lediglich ein Elektronensprung die Lichtabsorption bedingt und die ähnlich breite Absorptionsbanden in Lösungen haben. Es ist aber nicht möglich, die Absorptionsspektren der isolierten gasförmigen Ionen zu beobachten und sie mit den gelösten zu vergleichen. Außerdem ist der Elementarakt der Lichtabsorption manchmal (z. B. beim Jodion) die Abtrennung eines Elektrons<sup>9, 10)</sup>, die schon im Gaszustand zu einem breiten Absorptionsband führen würde.

Die theoretische Deutung der Verbreiterung, z. B. bei der Quecksilberresonanzlinie, durch die Nachbarmoleküle gelingt durch folgendes Bild:

Betrachtet man zunächst nur ein (Quecksilber-) Atom und ein Nachbarmolekül, so wird bei großer Entfernung beider

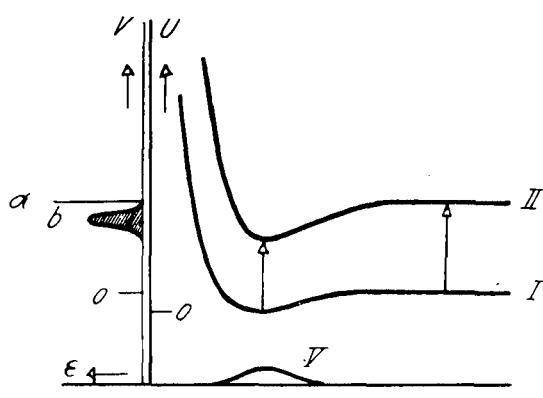


Abb. 1. U = Potentialkurven im Grund- (I) und angeregten (II) Zustand. r = Abstand zwischen Atom u. Molekül. V = Verteilungskurve des Abstandes.  $\nu$  = Schwingungszahl der entstehenden Absorptionslinie: a) im ungestörten Zustand, b) verbreitert und verschoben.  $\epsilon$  = Intensität der Absorption.

(s. Abb. 1) der Elektronensprung wie beim isolierten (Quecksilber-) Atom erfolgen. Nähern sich beide, tritt in den meisten Fällen zunächst eine Anziehung und dann eine rasch zu-

<sup>5)</sup> Über die Spektren gasförmiger van der Waals-Moleküle vgl. W. Finkelnburg, Z. Physik **96**, 699 [1935].

<sup>6)</sup> Ebenda **67**, 780 [1931].

<sup>7)</sup> R. Mecke u. H. Ley, Z. physik. Chem., Abt. A. **111**, 385 [1924].

<sup>8)</sup> G. Scheibe, Ber. Phys. Med. Soc. Erlangen **59** [1927]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 497 [1928].

<sup>9)</sup> J. Franck u. G. Scheibe, Z. physik. Chem., Abt. A. **183**, 22 [1928]; G. Scheibe, ebenda, Abt. B. **5**, 355 [1929].

nehmende Abstoßung ein, so daß ein Potentialminimum entsteht. Denkt man sich diese Annäherung gegen das angeregte Atom durchgeführt, so wird auch hier eine ähnliche Potentialkurve entstehen, nur wird wegen der veränderten Kräfte das Minimum höher oder tiefer und der Wiederanstieg früher oder später erfolgen. Beim Quecksilberatom ist das Minimum tiefer und der Anstieg früher. Bei völliger Freiheit der Moleküle würden sich diese in einem Abstand, der dem Potentialminimum entspricht, aufhalten. Durch die Stöße der Wärmebewegung wird eine Verteilung um diese wahrscheinlichste Lage erfolgen, die durch die untere Kurve auf der Figur angedeutet ist. Die ankommenden Lichtquanten treffen die aus Hg-Atom und Nachbarmolekül bestehenden Quasimoleküle in diesen verschiedenen Abständen, und je nach der Differenz zwischen der unteren und oberen Potentialkurve entsteht statt der einen Absorptionslinie eine ganze Anzahl mit etwas verschiedener Wellenlänge, d. h. eine mehr oder weniger verbreiterte Bande mit verschobenem Schwerpunkt, wie das ebenfalls auf der Figur angedeutet ist. Man hat nun in der Flüssigkeit das absorbierende Quecksilberatom umgeben von einer ganzen Anzahl von Nachbarmolekülen, doch wird hierdurch, wie sich zeigen läßt, die Erscheinung im Prinzip nicht geändert<sup>10)</sup>.

Daß hier die auf elektrostatische Wirkungen zurückzuführenden Nebenvalenzkräfte an der Verbreiterung beteiligt sind, zeigt die große Verbreiterung der Quecksilberlinie in Wasser, das einen starken Dipol darstellt, im Gegensatz zu der geringeren Verbreiterung in Hexan, das nach außen hin dipollos erscheint; daß aber auch in Hexan die Verbreiterung beträchtlich ist, deutet auf die Rolle auch anderer Nebenvalenzkräfte. Solche Elektronensprünge können stark störbar sein, wie die sehr breiten Banden des Quecksilbers oder des  $\text{Cu}^{++}$  zeigen, sie können aber auch sehr geschützt liegen, wofür die Ionen der seltenen Erden mit ihren teilweise außerordentlich schmalen Absorptionslinien ein bekanntes Beispiel darstellen.

Komplizierter werden die Verhältnisse nun bei der Beeinflussung von Molekülspektren.

Ein Molekül kann schon durch die Rotation verschiedene gequantele Energiezustände annehmen. Diese Rotationspektren liegen im langwelligen Ultrarot. Ferner kann das Molekül Schwingungsenergie ebenfalls in gequanteften Beträgen aufnehmen. Die Schwingungsspektren liegen im kurzwelligen Ultrarot, und jede Schwingung ist immer überlagert von den Rotationen. Das Elektronenspektrum, das im sichtbaren bis ultravioletten Gebiet beobachtet wird, besteht immer aus Schwingungs- und Rotationsbanden, da den Energiezuständen des Elektrons sich beim Molekül noch die Energiebeträge addieren oder subtrahieren, um die die Rotations- und Schwingungszustände des Moleküls sich im unteren und im oberen Elektronenzustand ändern können. An zweiatomigen Molekülen ist die Theorie der Elektronenspektren geklärt<sup>11)</sup>. Bei mehratomigen wächst insbes. die Zahl der möglichen Schwingungen so, daß man heute die Spektren nur in einzelnen Fällen in groben Zügen deuten kann. Trotzdem lassen sich über die Beeinflussung durch Nachbarkräfte einige Aussagen machen:

Es ist verständlich, daß die Rotation besonders leicht gestört werden kann, vor allein, wenn die Moleküle stark von der Kugelgestalt abweichen. Tatsächlich ist Rotationsstruktur an Flüssigkeiten nur beim flüssigen Wasserstoff beobachtet worden<sup>12)</sup>, der nahe kugelförmig ist und bei dem die Nachbarkräfte, wie schon aus der schweren Kondensierbarkeit hervorgeht, äußerst klein sind. Rotationsstruktur wird man also im kondensierten System allgemein kaum beobachten.

Dagegen sind hier die Schwingungen häufig noch feststellbar. Seit man die Schwingungen durch den Raman-Effekt im sichtbaren Spektralgebiet bequem messen kann, ist hier ein großes Material gesammelt worden, und es zeigt

<sup>10)</sup> M. Kulp, Z. Physik **79**, 495 [1932].

<sup>11)</sup> Zusammenfassende Darstellung s. H. Sponer: Molekülspektren, Berlin 1936.

<sup>12)</sup> Mac Lennan, Smith u. Wilhelm, Nature **128**, 160 [1929].

sich, daß der Unterschied der Schwingungsfrequenzen in Gasform und in verschiedenen Flüssigkeiten i. allg. nur sehr klein (Größenordnung  $1\%$ ) ist<sup>13)</sup>. Die Erklärung ist durch die Abschirmung durch die äußere Elektronenhülle gegeben, die die Schwingungen der Kerne nur wenig beeinflussen läßt. Es zeigt sich, daß die Schwingungen auch verschieden stark beeinflußbar sind, doch ist das Beobachtungsmaterial noch klein, da die Genauigkeit der bisherigen Untersuchungen für diesen Effekt bisher meist nicht ausreichte.

Beim Elektronensprungspektrum wird nun eine Veränderung des Elektronengebäudes herbeigeführt, die in vielen Fällen auch die äußerste Hülle betrifft. Infolgedessen ist es verständlich, daß bei einer *van der Waalsschen* Bindung dieser Elektronensprung und damit die Lichtabsorption eine starke Veränderung gegenüber dem gasförmigen Molekül erleiden kann. Zur Feststellung der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte wird sich also das Elektronenspektrum am besten eignen.

Die Tatsache, daß manche komplizierteren Moleküle eine verhältnismäßig einfache Schwingungsstruktur zeigen, wenn man nur die stärksten Banden berücksichtigt, zeigt, daß die Verhältnisse von zweiatomigen Molekülen angenähert auch bei vielen mehratomigen Molekülen vorliegen, dergestalt, daß hier an die Stelle der Schwingung zweier Atome gegenüber einander die Schwingung zweier Atomgruppen tritt. Man kann daher versuchsweise Erkenntnisse des zweiatomigen Moleküls auf das mehratomige übertragen, insbes. Folgerungen aus dem *Franck-Condon-Prinzip*. Wie weit das berechtigt ist, sei an einigen Beispielen gezeigt:

Liegen die Potentialkurven im Grundzustand und im angeregten Zustand senkrecht übereinander, so sind am wahrscheinlichsten die Übergänge vom Grundzustand in das Grundschwingungsquant des angeregten Zustands. Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt rasch ab für Übergänge in das zweite und dritte Schwingungsquant des angeregten Zustands (Abb. 2a). Das zweite Schwingungsquant des Grundzustands liegt bei einer Größe von  $2000-2500 \text{ cm}^{-1}$  und Zimmertemperatur nur in so geringer Menge vor, daß wir Übergänge aus diesem in erster Näherung hier vernachlässigen können. Die Intensität der Schwingungsbänder in Absorption wird also von der langwelligsten Bande nach den kurzweligen rasch abnehmen. Als Beispiel sei p-Chlor-toluol in Hexan genannt<sup>14)</sup>.

<sup>13)</sup> Literatur s. Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1931, und Simon u. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 688 [1936].

<sup>14)</sup> K. L. Wolf u. W. Herold: Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 9, Abschn. IV, S. 155.

Ist die Störung der Schwingungen durch die Nachbarmoleküle in Flüssigkeiten stark, so kann unter Umständen die Schwingungsstruktur mehr oder weniger verwischt werden, doch wird trotzdem die Form der Bande erhalten bleiben, d. h. steiler Abfall nach Rot, allmählicher Abfall nach Violett. Dieser Typus von Banden ist tatsächlich öfter zu beobachten.

Sind die Potentialkurven gegeneinander verschoben, so erfolgt der wahrscheinlichste Übergang (ohne Änderung des Kernabstands) in ein höheres Schwingungsquant, während sowohl die niederen als auch die höheren Schwingungsquanten entsprechend seltener erreicht werden. Es ergibt sich ein mehr oder weniger symmetrischer Abfall der Intensität der Schwingungsbanden, sowohl nach längeren, als nach kürzeren Wellen (Abb. 2b). Ein Beispiel hierfür ist das Benzol. Daß bei Verwischung der Schwingungsstruktur die Gesamtform der Bande erhalten bleibt, kann durch Übergang in verschiedene Lösungsmittel gezeigt werden. Anisol zeigt z. B. in Hexan deutlich Schwingungsstruktur, die in Wasser völlig verschwunden ist, ohne daß Anstieg und Abfall der Bande merklich verschieden wären<sup>15)</sup>.

Es gibt nun Fälle, in denen die Potentialkurve des angeregten Zustands nur eine Abstoßung zeigt, bei denen also das angeregte Molekül in zwei Bestandteile dissoziiert, d. h. photochemisch zersetzt wird (Abb. 2c). Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei Jodmethyl in der Bande bei  $39400 \text{ cm}^{-1}$ <sup>16)</sup>. Aus Abb. 2c geht hervor, daß wegen der Durchbiegung der oberen Potentialkurve derart entstehende Absorptionsbanden nicht symmetrisch sind, sondern nach dem kurzweligen Ende flacher abfallen, eine Erscheinung, die in genügend isolierten Absorptionsbanden sich immer feststellen läßt. Die verschiedenen Arten der Potentialkurven sind bei den angezogenen Beispielen durch die Konstitution der Moleküle bedingt. Es läßt sich nun denken, daß durch *van der Waalssche* Kräfte die Potentialkurven des angeregten und des Grundzustandes in verschiedener Weise verändert werden, so daß der senkrechte Abstand sich ändert. Damit tritt eine Verschiebung der Absorptionsbande nach kürzeren oder längeren Wellen und u. U. eine Änderung der relativen Höhe der Schwingungsbänder ein. Solche Erscheinungen sind tatsächlich in größerer Zahl bekanntgeworden. Sie lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

<sup>15)</sup> G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2625 [1926].

<sup>16)</sup> G. Herzberg u. G. Scheibe, Z. physik. Chem., Abt. B, **7**, 394 [1930].

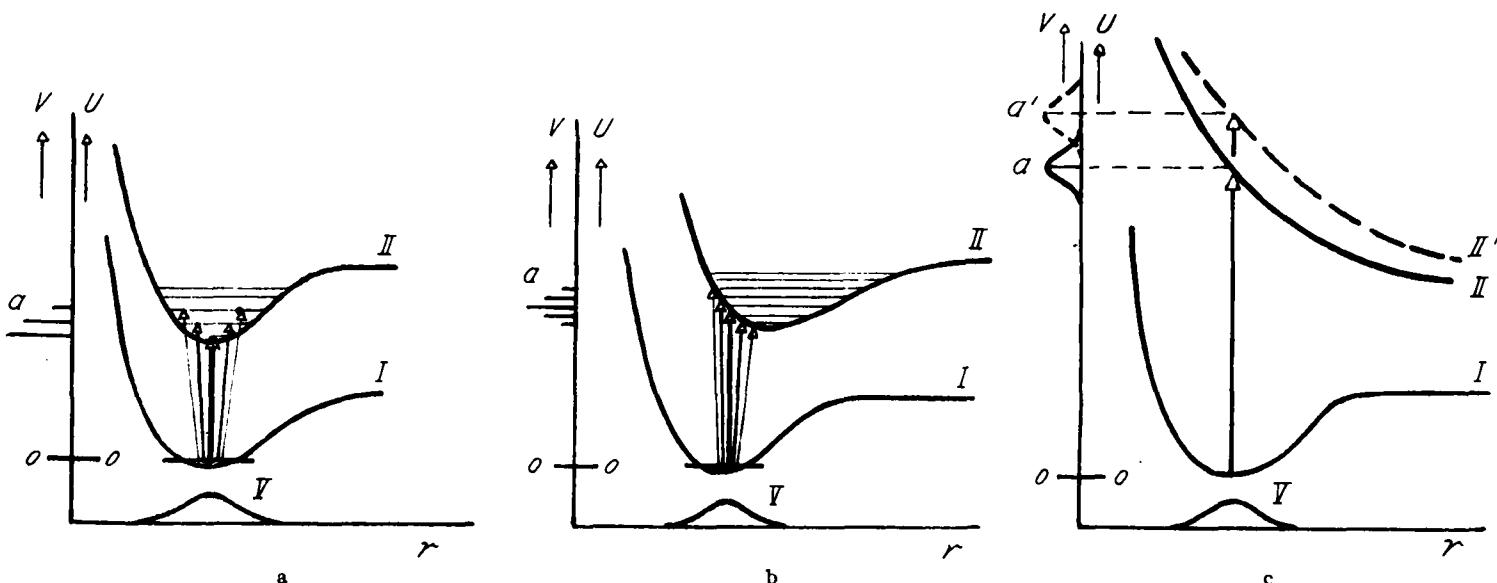


Abb. 2. a) Unverschobene Potentialkurven. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist durch die Dicke der senkrechten Pfeile angegeben, die Intensität der entstehenden Schwingungsbänder durch die Länge der Linien bei a. b) Verschobene Potentialkurven. c) Obere Potentialkurve zeigt nur Abstoßung. II' stellt eine durch äußere Einwirkung veränderte obere Potentialkurve vor, wodurch eine Verschiebung der Absorptionsbande a' eintritt.

Bei der ersten Gruppe ist die Veränderung der Potentialkurven bedingt durch elektrische Feldwirkungen, ausgehend von Dipolen oder Ionen. Nimmt man als Normallage der Bande in solchen Fällen die in Lösungsmitteln, welche nach außen keine Dipole wirksam werden lassen, z. B. Hexan<sup>17)</sup>, und untersucht die Lage in Lösungsmitteln, deren Moleküle steigende Dipolmomente haben, so tritt i. allg. auch eine zunehmende Verschiebung der Bande ein. Daß das elektrische Feld hier maßgebend ist, sieht man, wenn man Moleküle untersucht, die zwar das gleiche Dipolmoment haben, bei denen aber der Dipol durch indifferente Gruppen, z. B. Kohlenwasserstoffe, nach außen mehr oder weniger abgeschirmt erscheint. In diesen Fällen wird die Verschiebung um so geringer, je stärker die Abschirmung ist. Diese Erscheinung tritt in gleicher Weise ein, wenn der abgeschirmte Dipol im absorbierenden Molekül oder im Lösungsmittelmolekül sitzt. Besonders an verschiedenen homologen Ketonen als absorbierenden Dipolen<sup>18)</sup> und an den homologen Alkoholen als einwirkenden Dipolen<sup>19)</sup> sind diese Verhältnisse studiert worden. Die Verschiebung des Schwerpunktes solcher Banden erreicht manchmal 1000 bis 2000 cm<sup>-1</sup>. Das sind Beträge, die bei Banden, die ins sichtbare Gebiet fallen, dem Auge bereits sehr große Farbenunterschiede bemerkbar werden lassen.

Bei den Indicatoren treten ebenfalls als Folgen der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration solche starken Veränderungen auf. Hier handelt es sich aber um Umlagerung eines Moleküls A in ein konstitutionell anderes Molekül B. Bekanntlich ist beim Indigo je nach dem Lösungsmittel die Farbe rot bis blau, und es ist auch hier die Vermutung ausgesprochen worden, daß es sich um eine Änderung der Konstitution oder des Polymerisationsgrades handelt<sup>20)</sup>. Handelt es sich um die Umwandlung zweier Formen, die jeweils im Lösungsmittel 1 bzw. 2 beständig sind, so müssen Gemische dieser Lösungsmittel Absorptionsspektren zeigen, die sich aus denen in den reinen Lösungsmitteln zusammensetzen lassen, und die vor allem alle durch einen gemeinsamen Schnittpunkt laufen müssen<sup>21)</sup>. Wie Abb. 3 zeigt<sup>22)</sup>, ist das nicht der Fall, sondern die Kurven erleiden ohne Änderung ihrer Gesamtform Verschiebungen, die den betreffenden Mischungen entsprechen. Dabei ist in dem vorliegenden Beispiel deutlich zu sehen, daß die Wirkung des dipolhaltigen Alkohols schon bei kleinen Konzentrationen sehr stark wird, ein Beweis, daß die Erscheinung in starkem Maß den elektrischen Feldern des Dipols zuzuschreiben ist. Es handelt sich also bei den Farbänderungen des Indigo nicht um eine Umlagerung, sondern um eine Wirkung der *van der Waalschen Kräfte* der Lösungsmittelmoleküle. Die Untersuchungen wurden nicht am Indigo selbst durchgeführt, da sie durch dessen geringe Löslichkeit sehr erschwert sind. Es wurde vielmehr ein von R. Pummerer<sup>23)</sup> hergestellter Anetholindigo und Styrolindigo verwandt, dessen Löslichkeitsverhältnisse erheblich günstiger liegen.

<sup>17)</sup> G. Scheibe u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 586 [1925].  
**59**, 1321, 2617 [1926]. **60**, 1405 [1927]; weitere Literatur s. Handbuch d. chem. Physik, Bd. **9**, S. 175.

<sup>18)</sup> K. L. Wolf, Z. physik. Chem., Abb. B. **2**, 39 [1929].

<sup>19)</sup> Siehe <sup>17)</sup>.

<sup>20)</sup> R. Kuhn, Naturwiss. **20**, 618 [1932]. Die Anregung zur Untersuchung dieses Problems verdanken wir Herrn R. Pummerer.

<sup>21)</sup> Schneiden sich die Kurven von A und B bei einer Wellenlänge, so ist der Extinktionskoeffizient für diese Wellenlänge gleich und bleibt auch gleich, wenn die Summe der Konzentrationen A + B gleich der Anfangskonzentration von A oder B bleibt, wie das bei einer Umlagerung der Fall ist.

<sup>22)</sup> Die Messungen wurden von E. Dörfling ausgeführt.

<sup>23)</sup> Diese Ztschr. **49**, 327 [1936].

während die Farberscheinungen genau die gleichen sind. Schließlich konnte auch noch festgestellt werden, daß die Farbverschiebung Rot nach Blau nicht durch eine Änderung des Polymerisationsgrades bedingt ist. Verteilt man

Tabelle 1.

Anetholindigo verteilt zwischen	Methylalkohol-Wasser*)				$\frac{c_1}{c_2}$
	Tetrachlorkohlenstoff				
$10^4 \cdot c_1$	2,00	5,29	9,92	3,44	2,77
$10^4 \cdot c_2$	1,12	3,00	5,65	1,87	1,58
$k = \frac{c_1}{c_2}$	1,78	1,76	1,76	1,84	1,76

\*) Volumenverhältnis Methylalkohol : Wasser = 3 : 1. Temperatur 20°.

nämlich den Farbstoff zwischen wasserhaltigem Methylalkohol (blau) und Tetrachlorkohlenstoff (rot), so bleibt der Verteilungskoeffizient bei Änderungen der Konzentration konstant (s. Tab. 1).

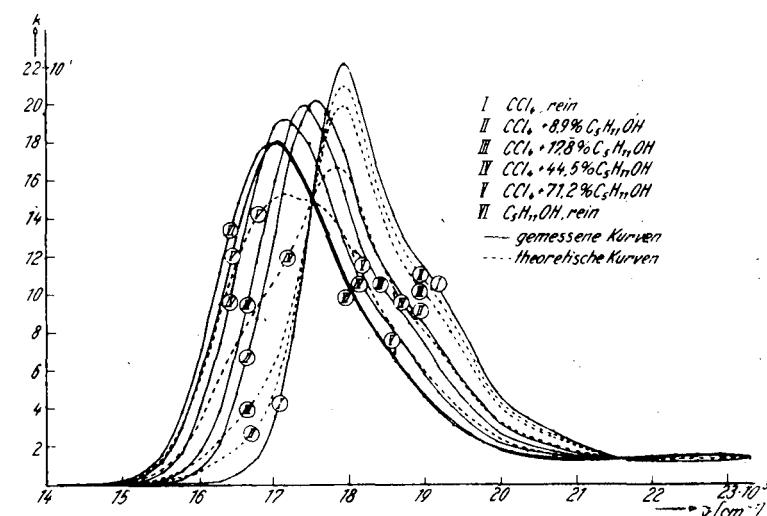


Abb. 3.

Bei vielen absorbierenden Substanzen<sup>24)</sup> sieht man, daß die Höhe<sup>25)</sup> der Banden in verschiedenen Lösungsmitteln wechselt kann, mit anderen Worten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für den Elektronensprung geändert wird. Das kann seine Ursache haben in einer hauptvalenzmäßigen Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen bis zu einem Gleichgewicht, d. h., ein Teil der absorbierenden Moleküle verschwindet<sup>26)</sup>. Es gibt aber auch Fälle, in denen diese „chemische“ Erklärung nicht gegeben werden kann, z. B. das Absinken der Höhe des Absorptionsbandes von Jodmethyl in Wasser<sup>27)</sup>. Wir haben hier einen Fingerzeig, daß *van der Waalsche Kräfte* die Übergangswahrscheinlichkeit stark beeinflussen können. Solche Wirkungen treten nun auch auf, wenn man nicht die elektrostatischen Kräfte von Dipolen für die Einwirkung verantwortlich machen kann, d. h. wenn sowohl das gelöste Chromophormolekül als auch die Lösungsmittelmoleküle völlig elektro-symmetrisch sind. Beispiele hierfür sind die über das gewöhnliche Maß hinausgehenden Veränderungen des Spektrums, die bei der Mischung von Hexamethylbenzol, Mesitylen oder Benzol einerseits und Tetrachlorkohlenstoff anderseits auftreten<sup>28)</sup>.

<sup>24)</sup> S. z. B. G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1409 [1927]; R. Kremann, M. Pesterer u. P. Bernstein, Ber. Wien. Acad. **141**, 729 [1932].

<sup>25)</sup> Für die Übergangswahrscheinlichkeit ist nicht die Höhe der Bände beim Maximum, sondern die gesamte Fläche der Bände maßgebend. Nur wenn die Banden gleiche Halbwertsbreite aufweisen, kann man die Höhe als Maß benutzen.

<sup>26)</sup> Als Beispiel sei die Halbacetalbildung genannt. K. L. Wolf u. W. Herold, Z. physik. Chem., Abt. B. **12**, 194 [1931].

<sup>27)</sup> G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1409 [1927].

<sup>28)</sup> G. Scheibe, ebenda **59**, 2618, 2625 [1926] und unveröffentlichte Arbeiten.

Eine ganze Reihe von weiteren Mischungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Halogen-Kohlenwasserstoffen zeigt die gleiche Erscheinung in stärkerem oder geringerem Maß<sup>28)</sup>. Hier ist sowohl der Dipol- als auch der Polari-

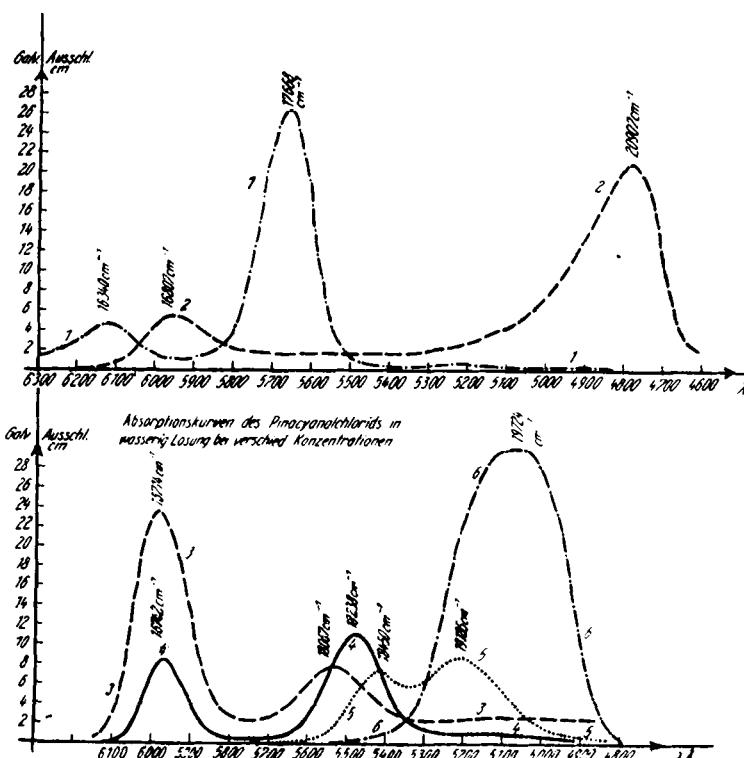


Abb. 4 u. 5. 1. Amylalkoholische Pinacyanol-Lösung, versetzt mit Benzol. 2. Wäßrige Lösung, versetzt mit  $\text{NaJ}$ -Lösung. Die Konzentrationen zu den Kurven 3, 4, 5, 6 verhalten sich etwa wie: 1:10:100:800.

sationseffekt als Ursache auszuschließen, wie auch Messungen der Dielektrizitätskonstante der Gemische zeigen<sup>29)</sup>. Man kann daher die Dispersions- und Resonanzkräfte zur Erklärung heranziehen, doch ist die Erscheinung noch nicht in allen Einzelheiten geklärt.

Auch bei der Untersuchung der Leitfähigkeit und des Molekulargewichts von Elektrolyten haben sich in der letzten Zeit Anhaltspunkte ergeben, daß außer den elektrostatischen Kräften den Dispersions- und Resonanzkräften eine maßgebende Rolle einzuräumen ist.

Es war schon längere Zeit bekannt, daß einzelne organische Farbstoffe in wäßrigen Lösungen nicht dem Beerschen Gesetz folgen, z. B. Eosin-Natrium und Rhodamin. An Eosin-Natrium wurde diese Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes auch unter Zusatz von Fremdsalzen kürzlich von Kortüm<sup>30)</sup> näher untersucht und von ihm der Schluß gezogen, daß die Kräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen neben den Dispersionskräften zwischen den großen Molekülen der gleichnamig geladenen negativen Ionen in den Hintergrund treten.

Wir haben nun feststellen können<sup>31)</sup>, daß die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes eine sehr allgemein verbreitete Eigenschaft der salzartigen Farbstoffe in wäßriger Lösung ist, wenn man nur zu genügend hohen Konzentrationen übergeht, d. h. genügend lösliche Salze verwendet. Die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes hat seinen Grund in einer völligen Umformung des Absorptionsspektrums. In sehr starkem Maß zeigen diese Erscheinung die Tri-

phenylmethanfarbstoffe, z. B. das Kristallviolett, ferner auch Methylenblau und schließlich die große Gruppe der Polymethinfarbstoffe. Die Polymethinfarbstoffe sind besonders geeignet, die Ursache dieser Erscheinung aufzuklären. Während in Alkoholen und sonstigen organischen Lösungsmitteln, soweit sie die salzartigen Farbstoffe lösen, die Spektren einander sehr ähnlich sind und außerdem dem Beerschen Gesetz folgen, ist das bei wäßrigen Lösungen, z. B. von Pinacyanol, schon bei Konzentrationen von  $10^{-5}$  molar nicht mehr der Fall. Bei extremen Verdünnungen gleicht das Spektrum dem in alkoholischer Lösung, bei steigender Konzentration tritt zunehmend eine durchgreifende Veränderung des Spektrums ein, wie das für 4 Konzentrationen des Pinacyanols in Abb. 4 zu sehen ist; die langwelligste Bande verschwindet, und im kurzwelligen Gebiet tritt eine neue auf; diese Veränderungen des Spektrums sind völlig reversibel. Außerdem ändert Temperaturerhöhung in der Größenordnung von 20 bis 50° das Spektrum in der gleichen Richtung wie Verdünnung<sup>32)</sup> (s. Abb. 6).

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen Kristallviolett, Methylenblau und andere Farbstoffe. Mischt man zwei verschiedene Farbstoffe, z. B. Methylenblau-Pinacyanol, so ist die Wirkung die gleiche, als ob jede Komponente in höherer Konzentration vorläge. Die Ursache all dieser Erscheinungen ist in einer Polymerisation zu suchen. Aus dem Verteilungskoeffizienten, z. B. zwischen Wasser-Amylalkohol (s. Tab. 2), kann man nämlich schließen, daß das Molekulargewicht in der wäßrigen Lösung größer ist als in der alkoholischen und außerdem mit steigender Konzentration noch zunimmt. Bei einigen nicht der

<sup>28)</sup> Da man durch Verdünnung und Temperaturerhöhung zum gleichen Spektrum wie in alkoholischen u. anderen Lösungen kommt, kann Hydrolyse nicht die Ursache der Änderungen in konzentrierten Lösungen sein.

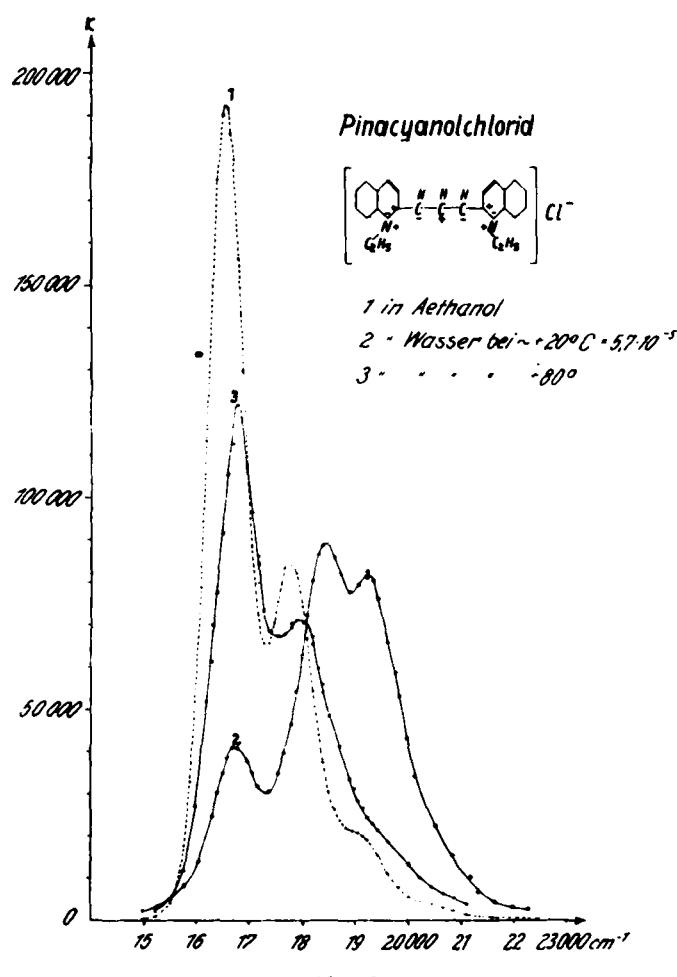


Abb. 6.

<sup>28)</sup> A. Stoll, unveröffentlichte Messungen.

<sup>29)</sup> G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B. 88, 1 [1936]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 287 [1936], hier weitere Literatur.

<sup>30)</sup> Diss. E. Rager, München 1936, und unveröffentlichte Arbeiten mit A. Henrici u. A. Mareis. Vortrag auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker, München, diese Ztschr. 49, 536 [1936].

Polymethinreihe angehörenden Farbstoffen ist die Zunahme des Molekulargewichts bereits durch Messungen des osmotischen Drucks, der Diffusion und der Leitfähigkeit wahrscheinlich gemacht worden<sup>33).</sup>

Tabelle 2.

Pinacyanol verteilt zw. Amylalkohol—Benzol*) = $\frac{c_1}{c_2}$						
10 <sup>5</sup> . c <sub>2</sub>	0,615	0,519	0,370	0,247	0,139	0,1105
10 <sup>5</sup> . c <sub>1</sub>	7,48	5,56	3,66	1,78	0,874	0,396
k = $\frac{c_1}{c_2}$	0,082	0,093	0,101	0,138	0,159	0,279
k' = $\frac{c_1^{**})}{\sqrt{c_2}}$	0,14	0,14	0,12	0,11	0,09	0,11

\*) Volumenverhältnis Amylalkohol : Benzol = 2 : 3. Temperatur 20°.

\*\*) Daß k' nahe konstant ist, berechtigt nicht zu dem Schluß, daß in wäßriger Lösung Doppelmoleküle vorliegen, da die elektrolytische Dissoziation im Wasser für den salzartigen Farbstoff zweifellos stärker ist als in Amylalkohol-Benzol. Die Moleküle dürften also noch größer sein.

Für die Polymerisation spricht ferner die Zunahme der Viscosität mit steigender Konzentration, die bei einigen Polymethinfarbstoffen bis zur Gelatinierung gehen kann.

Die Deutung dieser Neigung zur Polymerisation in wäßriger Lösung kann man folgendermaßen versuchen:

Die Wassermoleküle werden in der Hauptsache durch die ionogenen Stellen des Farbstoffmoleküls beansprucht und bedingen so die Löslichkeit im Wasser. Dagegen können sie die Löslichkeit durch Anlagerung an die übrigen aus Kohlenwasserstoffgruppen bestehenden Teile des Moleküls nicht vermitteln, wie ja auch Kohlenwasserstoffe in Wasser sehr wenig löslich sind. An diesen Stellen können die organischen Lösungsmittel mit ihren Kohlenwasserstoffen durch Dispersionskräfte angreifen, aber, soweit sie z. B. OH- oder O-C-Dipol-Gruppen enthalten, auch mit den ionogenen Stellen in Wechselwirkung treten. Diese zweite Wirkung ist zur Lösung notwendig, da sonst das Ionengitter nicht zerstört werden kann, wie die Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen ohne derartige Gruppen zeigt. Da im Wasser diese Kohlenwasserstoffteile der Farbstoffmoleküle nicht beansprucht werden, können sie ihre Kräfte gegenseitig wirken lassen und damit die Polymerisation einleiten. Es ist darnach klar, daß dieser Effekt bei Erhöhung der Konzentration stark zunimmt. Solche Erscheinungen sind zweifellos sehr häufig und leiten den Übergang zum kolloidalen Zustand ein. Aber nur in so günstigen Fällen wie bei den untersuchten Farbstoffen läßt sich der Prozeß an der Veränderung des Absorptionsspektrums in so empfindlicher Weise verfolgen. Einen Beweis für die verschiedene Valenzbeanspruchung der ionogenen Stellen und der Kohlenwasserstoffreste der Farbstoffmoleküle durch die Dipole bzw. die Kohlenwasserstoffreste der Lösungsmittelmoleküle kann man aus Abb. 7 ablesen. Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto niedriger ist das erste Band des Pinacyanols bei 16680 cm<sup>-1</sup>. In reiner Methanolösung ist sein Extinktionskoeffizient K im Maximum nahe 200000, in reinem Wasser nahe 100000 bei einer Konzentration von 6.10<sup>-6</sup> molar. Wären die Nebenvalenzkräfte beider Lösungsmittel gleich stark, so müßte die Erniedrigung des Bandes der Mischungsregel folgen. Man sieht aber, daß das Methanol die Kohlenwasserstoffreste der Farbstoffmoleküle zur Polymerisation merklich erst frei gibt, wenn etwa 66 Mol-% Wasser vorhanden sind. Eine weitere Bestätigung der obigen Ansicht kann man darin erblicken, daß ähnliche Veränderungen des Spektrums der Farbstoffe auftreten, wenn man in alkoholischen Lösungen den Prozeß der Polymerisation künstlich erzwingt. Setzt man den alkoholischen Lösungen Stoffe wie Äther, Dioxan, Benzol, Hexan usw. zu,

die die Dipole durch Massenwirkung von den ionogenen Stellen der Farbstoffe verdrängen und die Löslichkeit der salzartigen Farbstoffe verringern, so treten ähnlich tiefgreifende Änderungen des Absorptionsspektrums ein wie bei den konzentrierteren wäßrigen Lösungen. Der Zusatz von Salzen zur verdünnten wäßrigen Lösung wirkt wie Erhöhung der Farbstoffkonzentration, da durch die Ionen Wassermoleküle beansprucht werden. Der Prozeß der Polymerisation kann in diesen beiden Fällen weiter gehen bis zur Ausflockung.

Es gelingt also bei diesen Farbstoffen, aus der Veränderung des Absorptionsspektrums das Wirken verschiedenartiger Nebenvalenzkräfte festzustellen. Es wäre nun außerordentlich reizvoll, für jede verschwindende und neu auftretende Bande den Ort der Entstehung im Molekül angeben zu können, weil damit auch eine Aussage über den örtlichen Angriff der Nebenvalenzkräfte im Molekül möglich wäre. Dazu muß aber die Entstehung der Absorptionsspektren bei den komplizierten Molekülen erst noch weiter geklärt werden<sup>34).</sup>

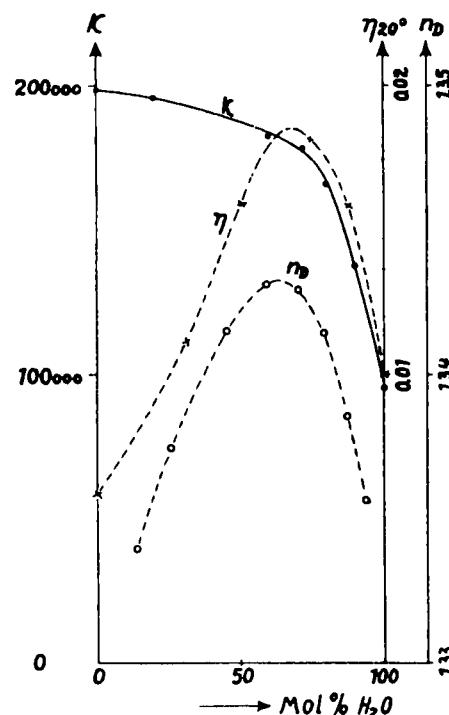


Abb. 7. K = Extinktionskoeffizient des langwelligsten Bandes von Pinacyanol in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Wasser-Methylalkohol.  $\eta$  = Viscosität dieser Mischungen.  $n_D$  = Brechungsindex für  $\text{Na}_D$  für diese Mischungen.

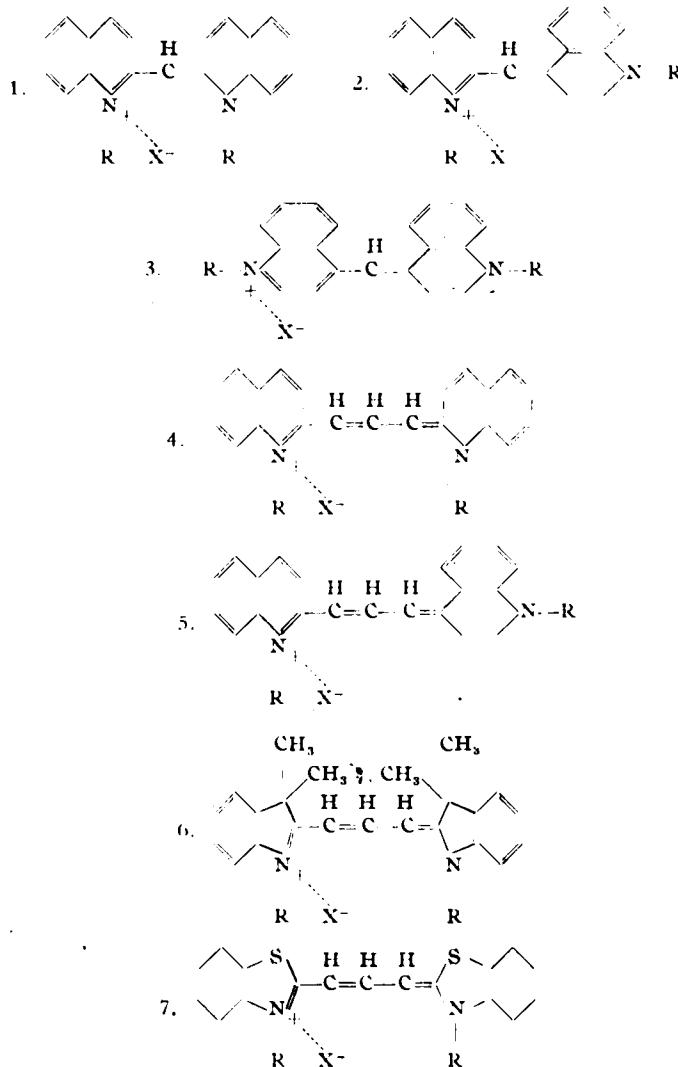
Immerhin läßt sich bereits jetzt feststellen, daß für diese Nebenvalenzkräfte, die zur Polymerisation führen, eine möglichst lange konjugierte Kette notwendig ist, die sich auch noch ungestört in die aromatischen Kerne fortsetzen muß.

Von den Farbstoffen (s. S. 218) zeigt 1 die Wirkung nur schwach. Mit der zunehmenden Zahl der Doppelbindungen nimmt die Wirkung bis zum Farbstoff 5 zu. Wenn aber im Farbstoff 4 (Pinacyanol) die Doppelbindung durch ein Kohlenstoffatom ersetzt wird und damit die Konjugation in die Kerne hinein unterbrochen wird (Astraphloxin 6), so ist die Konzentrationsempfindlichkeit des Spektrums in wäßriger Lösung fast verschwunden. Merkwürdigerweise wirkt der Ersatz der beiden Kohlenstoffatome durch ein Schwefelatom nicht in der gleichen Richtung, hier bleibt die Konzentrationsempfindlichkeit des Spektrums gewahrt (Farbstoffe der Benzthiazolreihe 7). Da

33) W. Biltz u. A. v. Vegenack, Z. physik. Chem., Abt. A, **73**, 481 [1910], **88**, 683 [1913], **91**, 705 [1916]; E. Valkó, Trans. Faraday Soc. **31**, 230 [1935]; C. Robinson, ebenda **31**, 245 [1935].

34) Arbeiten in dieser Richtung sind in unserem Laboratorium im Gange.

das Schwefelatom aber auch in den Quaternärzustand übergehen kann, könnte hier die Ursache auch eine andere sein.



Die Kräfte zwischen den konjugierten Ketten der Farbstoffe sind besonders weitreichend (die Veränderungen des Spektrums werden bereits deutlich bei Konzentrationen von  $10^{-6}$  molar!), und es bleibt vorläufig die Frage offen, ob man es mit gewöhnlichen Dispersionskräften zu tun hat, oder ob die nach Hückel<sup>36)</sup> in solchen Bindungen nicht paarweise unterzubringenden „p-Elektronen“ hier eine neue Bindungsart bedingen<sup>38)</sup>.

Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man aber eine neue Bindungsart bei einer Erscheinung annehmen, die von uns an wäßrigen Lösungen des N,N'-Diäthyl-Pseudoisocyanins (Formelbilder Nr. 1) von der Konzentration  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  molar neuerdings<sup>37)</sup> beobachtet wurde. Stellt man solche Lösungen in der Hitze her, so beobachtet man beim

<sup>36)</sup> E. Hückel, Z. Physik **70**, 204 [1931], **72**, 310 [1931], **76**, 628 [1932].

<sup>37)</sup> Zur Klärung dieser Frage sind Untersuchungen mit A. Henrici im Gange.

<sup>38)</sup> Über diese Erscheinung wurde berichtet in einem Vortrag vor der Münchener chemischen Gesellschaft am 19. November 1936, vgl. diese Ztschr. **50**, 51 [1937]. (Anm. b. d. Korrektur.)

Abkühlen eine zunehmende Fluoreszenz, die aus einer einzigen schmalen Bande (Lage 5751 Å) besteht. Gleichzeitig wird die Lösung immer viscoser und erstarrt schließlich zu einem Gel, und es erscheint nur wenig kurzwelliger, als die Fluoreszenzbande liegt, ein neues außerordentlich schmales Absorptionsband (Halbwertsbreite etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$ , Lage 5725 Å<sup>38)</sup> von einer Intensität, die ebenso wie die geringe Breite noch nie an komplizierteren Molekülen beobachtet wurde. Nur die Ionen der seltenen Erden zeigen in Lösung ähnlich schnelle Absorptionsbanden, doch erreichen sie nicht die gleiche Intensität. Das neue Band absorbiert in einer Lösung von  $10^{-2}$  molar und einer Schichtdicke von etwa  $2 \mu$  noch stark, wie aus Abb. 8 zu ersehen ist. Die außerordentlich geringe Breite deutet auf eine besondere Störungsfreiheit des Elektronensprungs hin, wie sie, wenn auch in geringerem Maß, bei komplizierten, allerdings hauptvalenzartig gebundenen Molekülen (Porphyrine) vorkommt. Doch ist auch hier kein Fall bekannt, wo im sichtbaren und ultravioletten Gebiet nur ein einziges intensives Band auftritt, wie hier. Das neue Band ist in völlig reversibler Weise sehr empfindlich gegen Temperaturerhöhung und gegen Verdünnung. Je nach der Konzentration des Farbstoffes lässt Erhöhung der Temperatur um  $30-40^\circ$  das Band ebenso wie die Viscosität völlig verschwinden, und in gleicher Weise wirkt Verdünnung von  $10^{-2}$  auf  $10^{-4}$  molar. Beim Eintrocknen aus wäßriger Lösung erhält man metallisch goldgelb glänzende Schichten, die das Emissions- und Absorptionsband nur wenig verbreitert zeigen. Weder in der alkoholischen Lösung noch bei ihrem Eintrocknen wird die neue Erscheinung beobachtet. Wohl kann man in alkoholischer Lösung durch tiefe Temperatur oder viscose Lösungsmittel (Glycerin) wie bei allen Polymethinfarbstoffen die gewöhnliche, aus breiten Banden bestehende Fluoreszenz erzwingen. Auch die oben beschriebene Umformung des Absorptionspektrums des Pseudoisocyanins geht in der wäßrigen Lösung bei genügend hoher Konzentration neben der neuen Erscheinung her, wenn auch in viel geringerem Maß als beim Pinacyanol.

Es ist kein Zweifel, daß das neuartige Absorptions- und Emissionsband seine Entstehung einer Umordnung bestimmter Elektronenbahnen beim Polymerisationsvorgang verdankt, und die Intensität des Absorptionsbandes legt nahe, anzunehmen, daß einzelne Elektronen aus jedem der Bausteine (Farbstoffmoleküle) auch zu jedem anderen

<sup>38)</sup> Halbwertsbreite des langwelligsten Bandes des Pseudoisocyanins  $1140 \text{ cm}^{-1}$ , des Pinacyanols  $860 \text{ cm}^{-1}$ . Die Gelatinierung kann stabilisiert werden durch Zusatz bestimmter Salze, z. B. Aminoniumsulfat, oder auch durch Verwendung asymmetrischer Farbstoffe, z. B. N-Methyl-N'-Äthyl-Pseudoisocyanin.

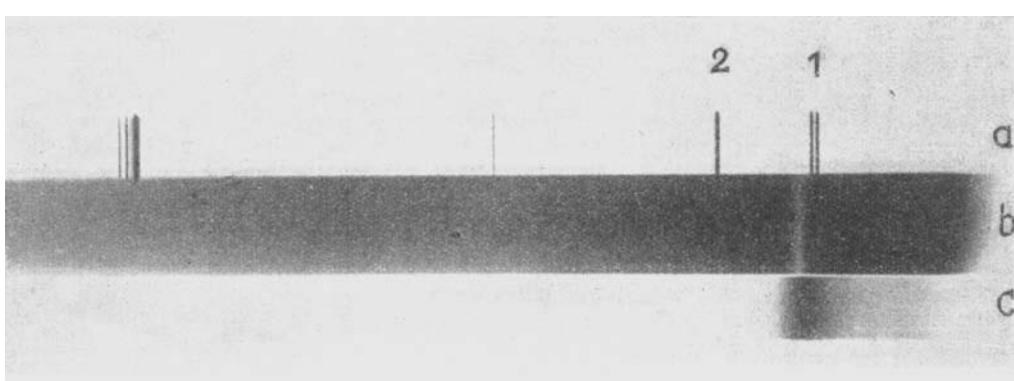


Abb. 8. a) Spektrum des Hg-Dampfs: rechts die gelbe Doppellinie 5790 u. 5769 Å (1), links die grüne Linie 5461 Å (2). b) Absorption des polymerisierten Pseudoisocyanins in Wasser. Konzentration  $10^{-3}$  molar, Schichtdicke  $2 \mu$ . c) Fluoreszenz der gleichen Lösung.

Baustein des Polymerisats gehören<sup>39)</sup>, eine Ansicht, die bei konjugierten Ketten und aromatischen Ringen<sup>40)</sup> schon vermutet worden ist, experimentell aber noch nicht bewiesen werden konnte. Daß auch bei derartig lockeren, d. h. leicht knüpfbaren und ebenso leicht wieder trennbaren Bindungen wie bei dem vorliegenden Farbstoffpolymerisat eine Umordnung von Elektronenbahnen und gemeinsame Elektronen oder mindestens leichter Energieaustausch in

<sup>39)</sup> Über die Unterlagen hierzu werden wir an anderer Stelle mit L. Kandler u. H. Ecker berichten. <sup>40)</sup> E. Hückel, I. c.

Frage kommen, legt die Vermutung nahe, daß wir hier eine Vorstufe der eigentlichen hauptvalenzmäßigen Bindung im Polymerisationsvorgang gefaßt haben.

Wir stehen zwar erst am Anfang der Verwendung der Absorptionsspektren zur Aufklärung der Nebenvalenzkräfte. Die angeführten Beispiele berechtigen aber zu der Hoffnung, daß wir auf dem beschrittenen Wege zur weiteren Klärung von Erscheinungen wie kolloidaler Zustand, Katalyse und Polymerisationsvorgänge kommen werden, die gerade heute im Vordergrund des Interesses stehen. [A. 18.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Physikalische Gesellschaft und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Sitzung am 27. Januar 1937 in der T. H. Berlin.

Prof. Dr. P. Debye, Berlin-Dahlem: „Dielektrische Eigenschaften und quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten.“

Die Molekularpolarisation  $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$  ist bei Flüssigkeiten im allgemeinen viel kleiner als bei Gasen. Sie ist bei Gasen als Wirkung zweier Effekte verständlich: einem Polarisationsanteil und einem Orientierungsanteil. Da anzunehmen ist, daß der Polarisationseffekt in beiden Zuständen nicht sehr verschieden sein kann, wird man die Veränderung der Molekularpolarisation durch eine Änderung des Orientierungsanteils erklären müssen. Diese Auffassung wird auch dadurch nahegelegt, daß die Molekularpolarisation bei dipollosen Stoffen, wo der vom elektrischen Moment abhängige Orientierungseffekt verschwindet, für beide Aggregatzustände gleich groß gemessen wird. Die Veränderung des Orientierungsanteiles beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit wird dadurch verursacht, daß ein Molekül der Flüssigkeit wegen der von Nachbarn ausgeübten Kräfte sich nicht mehr so frei drehen kann wie ein Gasmolekül. Es wird also eine auch von der Umgebung des Moleküls abhängige Gleichgewichtslage des Moleküls vorhanden sein, und man wird Arbeit aufwenden müssen, um das Molekül aus dieser Gleichgewichtsorientierung herauszubringen. Dieser Arbeitsaufwand wird im allgemeinen eine komplizierte Funktion des Winkels sein, um den es aus der Gleichgewichtslage gedreht wird. Um wenigstens das Charakteristische an dem Einfluß der Nachbarmoleküle zu erfassen, macht Vortr. für diese Funktion einen einfachen Ansatz (1. Glied einer Reihe nach Kugelfunktionen). Dann ergibt die Berechnung der Molekularpolarisation auf Grund dieser Vorstellung, daß man die Formel für Gase auf Flüssigkeiten übertragen kann, wenn man den Orientierungsanteil mit einem Reduktionsfaktor R (R ist stets kleiner als 1) multipliziert. In diesen Reduktionsfaktor geht außer der Temperatur noch die (zunächst unbekannte) Zunahme der potentiellen Energie bei Auslenkung des Moleküls aus der Ruhelage ein. Durch Auswertung von Messungen der Molekularpolarisation nach obigen Ansätzen lassen sich Werte für diese potentielle Energie errechnen. Der Vergleich dieser Werte mit solchen, die dieselbe Energiegröße in ganz anderem Zusammenhange (Messungen über den Kerreffekt) zu berechnen gestatten, führt zu einer verhältnismäßig guten Übereinstimmung und beweist damit die Brauchbarkeit des oben gemachten Ansatzes. Der Bewegungszustand der Moleküle in der Flüssigkeit ist also als eine behinderte Orientierungsmöglichkeit der Moleküle verständlich.

Aussagen über das Verhalten der Moleküle in Flüssigkeiten ergeben sich ferner aus Messungen der Lichtstreuung bei gleicher Wellenlänge des einfallenden und des gestreuten Lichtes („Rayleigh-Streuung“). Bei Gasen wirkt sich die Wärmebewegung der Moleküle infolge Dopplereffekts in einer Verbreiterung der Rayleigh-Linie (im Spektrum unverschobene Linie des gestreuten Lichts) aus, beim festen Körper dagegen in einer Dublettaufspaltung, wie Brillouin<sup>1)</sup> gezeigt hat. Aus dem Verhalten einer Flüssigkeit in dieser Beziehung sollte sich entscheiden lassen, ob sie in ihrer Struktur mehr einem Gas

oder mehr einem festen Körper ähnlich ist. Die Messung E. Groß, E. H. L. Meyer und W. Ramm<sup>2)</sup>) ergab das Auftreten eines Triplets. Es lag die Annahme nahe, daß es sich um eine Überlagerung der Effekte am Gas und am festen Körper handelt. Landau und Placzek<sup>3)</sup> berechneten die Rayleigh-Streuung unter der Annahme, daß die Flüssigkeit einen nicht ideal starren festen Körper darstellt, und zeigten, daß man unter dieser Voraussetzung ein Triplet erhalten muß, bei dem die äußersten Komponenten gleich intensiv sind und bei dem die Intensität der Außenlinie zu der der Mittellinie sich verhält wie  $c_p/(c_p - c_v)$ . Innerhalb der Beobachtungsfehler stimmten die Versuchsergebnisse<sup>3a)</sup> mit dieser Aussage überein. Um aber ein experimentum crucis für diese Theorie zu haben, wurde die Lichtstreuung an Wasser bei 4° untersucht, weil bei dieser Temperatur  $c_p = c_v$ , also  $c_p - c_v = 0$  ist. Man beobachtete in diesem Fall tatsächlich keine Mittelkomponente (Intensität der Mittelkomponente = 0), also ein Dublett (K. Birus). Die Flüssigkeiten verhalten sich demnach in bezug auf die Lichtstreuung wie ein nicht ganz starrer fester Körper.

Über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten erhält man Aussagen aus Messungen der Röntgenstrahlensstreuung an Quecksilber<sup>4)</sup> (die einatomige Flüssigkeit ist besonders günstig, weil hier die komplizierten Orientierungseffekte von Molekülen fortfallen): für die Entfernung zweier benachbarter Atome in der Flüssigkeit ergeben sich ganz bestimmte wahrscheinlichste Werte. Die Atome einer Flüssigkeit liegen also durchaus nicht so ungeordnet wie in einem Gas, sondern ihre Anordnung ist der eines Raumgitters ähnlich, bei dem es auch abwechselnd wahrscheinliche und unwahrscheinliche Entfernung gibt. Von der Struktur einer Flüssigkeit wird man sich ein Bild wohl in dem Sinne zu machen haben, daß in der Nachbarschaft eines herausgegriffenen Atoms die umliegenden Atome ziemlich regelmäßig angeordnet sind und daß diese Regelmäßigkeit erst über größere Entfernung allmählich verlorengeht („Verwackelter Kristall“).

Schließlich liefern auch die Messungen der Hochfrequenzverluste einen Beitrag zur Kenntnis vom Verhalten der Moleküle in Flüssigkeiten; Dipolmoleküle stellen sich nämlich jederzeit in Richtung des Feldes ein, so daß sich eine solche Flüssigkeit infolge der inneren Reibung im Hochfrequenzfeld erwärmt. Die Theorie der Hochfrequenzverluste unter Berücksichtigung der von den Nachbarmolekülen ausgeübten Kräfte gibt die beobachteten Erscheinungen in großen Zügen richtig wieder.

Sitzung am 10. Februar 1937 in der T. H. Berlin.

Prof. G. Hertz: „Der Vorgang der Zündung einer Glimmentladung.“ (Nach Untersuchungen von R. Schade.)

Vortr. behandelt den Zündverzug bei Glimmentladungen, der in Abhängigkeit von verschiedenen Größen von R. Schade untersucht wurde. Der erste Teil betrifft Feststellungen über die Aufbauzeit einer Glimmentladung, im zweiten Teil werden Versuche besprochen, die eine Veränderlichkeit von  $\gamma$  (Auslösungskeoeffizient von Sekundärelektronen durch positive Ionen an der Kathode der Glimmentladung) mit der Feldstärke an der Kathode gezeigt haben.

<sup>1)</sup> E. Groß, Z. Physik **68**, 685 [1930]; E. H. L. Meyer u. W. Ramm, Physik. Z. **38**, 270 [1932].

<sup>2)</sup> L. Landau u. G. Placzek, Physik. Z. Sowjetunion **5**, 172 [1934].

<sup>3)</sup> K. Birus, Physik. Z. **37**, 548 [1936].

<sup>4)</sup> P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. **31**, 797 [1930]; H. Menke, ebenda, **33**, 593 [1932].

<sup>1)</sup> M. L. Brillouin, Ann. Physique **17**, 88 [1922].