

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium vom 8. November 1937.

Vorsitz: W. Bothe.

R. W. Pohl, Göttingen: „Neue Untersuchungen über primäre und sekundäre lichtelektrische Ströme in Kristallen.“<sup>1)</sup>

Vortr. weist darauf hin, daß wie viele andere Eigenschaften des festen Körpers auch die der Leitfähigkeit von der chemischen Reinheit abhängig ist. Unter den absolut reinen Stoffen gibt es nur metallische Leiter, ausgezeichnet durch die Anwesenheit von Elektronen, und Isolatoren, ausgezeichnet durch die Abwesenheit von Elektronen; eine unterschiedliche „Beweglichkeit“ von Elektronen gibt es nicht. Die Halbleiter, die in ihrer Leitfähigkeit zwischen den Metallen und den Isolatoren stehen, sind chemisch uneinheitliche Stoffe, z. B. Mischkristalle, in ihnen werden die die Leitfähigkeit bedingenden Elektronen entweder durch thermische oder durch optische Dissoziation frei. Die Auswirkungen dieser Dissoziation sind identisch, und die Bevorzugung der Photodissoziation bei den Messungen beruht nur auf der experimentell einfacheren Versuchsanordnung. Legt man an einen zwischen zwei Elektroden befindlichen photoelektrischen Halbleiter eine Spannung an, so resultiert beim Belichten infolge der Bewegung der gebildeten Elektronen zur Anode der „negative Primärstrom“, dessen Stärke dividiert durch die Äquivalentladung  $\psi$  (Meßstromausbeute) genannt wird.

Läßt man auf den zu untersuchenden Kristall das Licht als schmales Bündel parallel zu den Elektroden einfallen, so ist  $\psi$  von der Entfernung zwischen Lichtsonde und Anode abhängig;  $\psi$  steigt mit zunehmendem Abstand an, bis der Abstand gleich der mittleren Weglänge der Elektronen ( $w$ ) ist, und bleibt bei weiterer Entfernung der Sonde von der Anode konstant. Bei homogener Belichtung des ganzen Kristalls nähert sich die Ausbeute mit wachsender Weglänge der Elektronen (bei konstantem Elektrodenabstand  $l$ ) asymptotisch dem Wert von 0,5 für  $\frac{\psi}{\eta}$  ( $\eta$  — Quantenausbeute, d. h. Zahl der gebildeten Elektronen pro absorbierte Quanten und Sekunde), der bei  $\frac{w}{l} > 15$  praktisch erreicht wird. Es ist leicht einzusehen, daß  $\frac{\psi}{\eta}$  nicht den Wert 1 erreichen kann, da der tatsächlich zurückgelegte Weg der gebildeten Elektronen 0 bis  $l$ , je nach dem Ort ihrer Entstehung, und damit im Mittel  $\frac{l}{2}$  beträgt.

Die Messungen wurden an Alkalihalogeniden durchgeführt, die etwa  $10^{17}$  Metallatome/cm<sup>3</sup> als Beimengung enthielten und dadurch gefärbt waren. Zur Vermeidung von Polarisationserscheinungen ist die Verwendung kleiner Stromstärken ( $10^{-12}$  A) erforderlich. Bei hinreichend tiefen Temperaturen setzt der Strom „trägeitslos“ in voller Höhe sofort beim Belichten ein und verschwindet ebenso schnell und restlos wieder beim Verdunkeln. NaCl zeigt solches Verhalten bei Zimmertemperatur. Schon bei 80°, bei höherer Temperatur in noch stärkerem Maße, folgt aber auf den ersten Einsatzwert des Photostromes ein allmähliches weiteres Ansteigen, und nach dem Verdunkeln klingt der Strom nur langsam ab. Hier macht sich eine thermische Diffusion bemerkbar, die z. B. bei KCl erst bei —130° ausgeschaltet wird. — Wichtig ist vor allem der trägeitslose Strom bei tiefen Temperaturen. Er entsteht durch die Bewegung der Elektronen zwischen ihrer optischen Abspaltung und ihrer ersten Wiederfestlegung. Der dabei zurückgelegte Weg wird der „Schubweg“ genannt. Seine Größe entspricht der spezifischen Leitfähigkeit der Metalle, und er hängt in gleicher Weise wie diese Leitfähigkeit von der Temperatur ab. Verfolgt man diese Abhängigkeit mit ständig sinkender Temperatur, so erreicht man ein Temperaturgebiet, in dem die Kaliumatome als optische Elektronen-

quelle versagen. Doch kann man sie dann durch eine andere lichtelektrische Elektronenquelle ersetzen, nämlich kolloidale Kaliumteilchen, (kenntlich durch ihr Absorptionsspektrum), und die Parallelität zwischen der Elektronenleitung im Isolator und im Metall bis zu —235° herab verfolgen.

Bei der Benutzung von Kaliumatomen als optische Elektronenquelle wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß unter optimalen Bedingungen pro absorbiertes Lichtquant 2 Metallatome (Farbzentren) Elektronen ausscheiden. Da sich umgekehrte Proportionalität zwischen Weglänge der Elektronen und der Konzentration der Farbzentren nachweisen läßt, kommt Vortr. zu der Annahme, daß ein wanderndes Elektron seinen Weg stets in der Nähe eines Metallatoms beschließt und daß dieses Atom zum 2. Elektronen-aussender wird.

Die untersuchten Halbleiter befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht, ein Umstand, der den anormalen Temperaturgang der photoelektrischen Erscheinungen erklärt. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die erforderlichen Metallatome auf andere Weise in den Kristallen entstehen läßt, z. B. durch Photodissoziation der Alkalihydride. In diesem Fall tritt allerdings eine Ionenleitung (Dunkelleitung) hinzu, doch läßt sich der photoelektrische Effekt sehr einfach durch Subtraktion des Dunkelstromes vom „Lichtstrom“ ermitteln. Man vermeidet bei dieser Anordnung günstigerweise auch die Polarisierung. — Der in der Technik verwendete photoelektrische Effekt der Halbleiter beruht jedoch nicht auf dem bisher behandelten negativen Primärstrom, sondern auf der viel stärkeren sekundären Stromleitung. In Halbleitern wie Selen verursacht der Primärstrom nämlich relaisartig die Auslösung eines Sekundärstromes. Ein derartiger Sekundärstrom läßt sich auch in dem mit K-Atomen (gebildet durch Photodissoziation von KH) durchsetzten Kaliumhalogenidkristall erzeugen, wenn eine Elektronenleitung im Dunkeln geschaffen wird, beispielsweise durch Verwendung von Calciummetall als Kathode, da dieses eine sehr kleine Elektronenaustrittsarbeit besitzt. Die durch Photodissoziation aus den K-Atomen unter Freigabe eines Elektrons gebildeten „farblosen“ K<sup>+</sup>-Ionen vereinigen sich in diesem Fall bald wieder mit einem Elektron der Dunkelleitung unter Bildung eines neuen, thermisch dissoziierbaren Farbzentrens (eines K-Atoms), und so setzt sich das Spiel fort, bis das K-Atom durch Vereinigung mit H zu KH verschwindet. Durch diesen sekundären Effekt steigert sich  $\frac{\psi}{\eta}$  weit über 1 hinaus und wird, wenn  $w$  wesentlich größer als  $l$  ist, und der Idealfall eines reinen Elektronenleiters vorläge, unendlich.

Die Arbeiten wurden gemeinsam mit Hilsch unter Mitarbeit von Pick und Glaser durchgeführt.

### Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium vom 16. November 1937.

Dr. W. Kirsch: „Gleichgewichte zwischen Kristallen und Schmelze im Kautschuk und deren Abhängigkeit von Temperatur und Druck.“<sup>2)</sup>

Die Tatsache, daß im gedehnten Kautschuk von einem bestimmten Dehnungsbetrage an gittermäßige Ordnung, Kristallisation, einsetzt, ist durch Röntgenfaserdiagramm, optische Anisotropie, Joule-Effekt und Dichtezunahme bewiesen.

Welches das wirksame Prinzip, ob Druck oder richtungsbedingende Dehnung, für eine derartige Kristallisation darstellt, war bisher nicht experimentell bestätigt. Aus der Annahme heraus, daß der durch die Dehnung bewirkte Druck die Kristallisation, die Dehnung selbst aber zunächst nur eine Ausrichtung der Moleküle bewirkt, wurden Versuche unter allseitigem Druck an Rohkautschuk (Latexfilm) vorgenommen. Es wurde festgestellt, daß Rohkautschuk beim Lagern bei Temperaturen von +7° und darunter nach einer gewissen Zeit ohne mechanische Beeinflussung kristallin wird. Die Einstellzeit ist temperaturabhängig. Mit steigenden

<sup>1)</sup> Vgl. dazu auch Hilsch, diese Ztschr. 49, 69 [1936]; sowie ebenda 49, 669 [1936] und 50, 714 [1937].

<sup>2)</sup> Dissertation, Berlin 1937.

Drucken war auch bei höheren Temperaturen in experimentell erfaßbaren Zeiten (1—4 Monate) Kristallisation im Kautschuk zu erzwingen. An Proben, die im Parallelversuch ungedrückt gelagert waren, zeigten sich keine Merkmale der Kristallisation. Der Schmelzpunkt der gebildeten Kristalle liegt zwischen  $+20^{\circ}$  und  $+23^{\circ}$ . Die Unterkühlungstemperatur, die für eine Kristallisation im Rohkautschuk notwendig ist, kann also durch allseitigen Druck heraufgesetzt werden. Bisher sind Ergebnisse erhalten worden bei Temperaturen von  $+8^{\circ}$  und 15 at und bei  $+10^{\circ}$  und 25 at Druck. Die Einstellzeiten betragen rund  $1\frac{1}{2}$  bis 3 Monate. Die Untersuchungen wurden im Röntgenlicht vorgenommen. Man erhielt, da die Kristallite nicht wie bei der Dehnung in einer bevorzugten Richtung geordnet waren, kein Faserdiagramm, sondern ein *Debye-Scherrer*-Diagramm.

Aus Hysteresiskurven, z. B. dem Gang der Doppelbrechung mit der Dehnung, war zu schließen, daß sich nach genügend langer Wartezeit an jedem Meßpunkte ein Gleichgewicht zwischen kristalliner Substanz und Schmelze einzustellen vermag<sup>3)</sup>. Inwieweit dieses Gleichgewicht vom Druck abhängig und innerhalb welchen Temperaturbereiches es temperaturabhängig ist, wurde durch Aufstellung von Gleichgewichts- und Schmelzkurven an vulkanisiertem Kautschuk festgestellt. Ein Maß für die Menge kristallisierter Substanz ist in den Werten der Doppelbrechung gegeben, die in Beziehung gesetzt wurde zu den jeweiligen Spannungswerten. Diese geben, entsprechend obigen Ausführungen, ein Maß für den im Kautschuk herrschenden Druck an. Für jeden Spannungswert erhielt man, wenn die Doppelbrechung nach Einstellung des Gleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, eine Schmelzkurve, aus deren Gang man erstens auf eine nicht einheitliche Substanz im Kautschuk (Mischkristalle nach *Thießen* und *Wittstadt*)<sup>4)</sup> und auf eine bestimmte Temperatur schließen konnte, oberhalb derer keine Kristallisation mehr möglich ist. Verbindet man diese Temperaturpunkte der einzelnen Kurven, so erhält man die wahre Schmelzkurve des Kautschuks, die in Analogie zu den Beobachtungen von *v. Susich*<sup>5)</sup> (Röntgenreflex-Dehnungsdiagramm) das Gebiet, in dem durch Drucksteigerung Kristallisation erzwungen werden kann, von dem Gebiet trennt, in dem nur Schmelze existiert. Mit steigendem Druck steigt der Schmelzpunkt der einzelnen Komponenten zu höheren Temperaturen, und der Schmelzpunkt der beständigsten Komponente folgt der wahren Schmelzkurve.

Werden die gemessenen Doppelbrechungswerte in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen, so erhält man für jede Temperatur eine Kurve, auf der das Gleichgewicht zwischen kristalliner Substanz und Schmelze mit veränderlichem Druck verläuft. Bis zu 45 g/mm<sup>2</sup> Spannung haben die Kurven für alle Temperaturen die gleichen Werte. Hier beginnt die Temperaturabhängigkeit, und die Kurven verlaufen getrennt S-förmig bis zu ihrem Endpunkt, der bei der größtmöglichen Spannung am Nerv des Kautschuks erreicht ist. Werden die Werte für die prozentuale Längenzunahme, die man durch Spannen von Kautschukbändern unter konstanter Spannung während bestimmter Zeiten messen kann, im Verhältnis zur jeweiligen Spannung aufgetragen, so ergibt sich die Differentialkurve zu der Gleichgewichtskurve bei gleicher Temperatur.

Mit Hilfe der von *W. Kuhn* vertretenen Anschauungen über eine Entknäuelung der Moleküle beim Spannen zusammen mit der Auffassung des druckabhängigen Gleichgewichtes zwischen Kristallen und Schmelze ist man in der Lage, eine einfache Erklärung für die Elastizität des Kautschuks und kautschukähnliche Elastizität (reversible Dehnung bis 800% und darüber) an anderen Stoffen über den gesamten Dehnungsbereich zu geben.

Dr. R. Kohlhaas: „Röntgenographische Untersuchungen von definierten Einkristallen des Palmitinsäurecetylestere.“

Die Röntgenuntersuchung des Esters wurde durchgeführt zur Stützung der mit Elektronenstrahlen erhaltenen Ergebnisse<sup>6)</sup>

<sup>3)</sup> Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von *W. Wittstadt*.

<sup>4)</sup> *P. A. Thießen* u. *W. Wittstadt*, Z. physik. Chem., Abt. B, **29**, 359 [1935].

<sup>5)</sup> *G. v. Susich*, Naturwiss. **18**, 915 [1930].

<sup>6)</sup> *P. A. Thießen* u. *Th. Schoon*, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 216—231 [1937].

und zur Entscheidung der Frage, ob das Cetylpalmitat, dessen Moleküllänge dem Doppelmolekül von Palmitinsäure entspricht, in Kristallform in einfachen oder in Doppelmolekülen vorkommt; in letzterem Fall würde es sich wie ein normales Paraffin mit ungerader C-Zahl verhalten. Die Darstellung des Kristallmaterials wurde mit größter Sorgfalt durchgeführt, um Einkristalle mit definierter Zusammensetzung zu bekommen. Umwandlungen wurden nicht gefunden. Die optische Untersuchung der dünnen, rautenförmigen Einkristalle ergab eindeutig monokline Symmetrie; die Blättchenebene ist demnach die Basis (001). Die röntgenographische Untersuchung wurde durchgeführt mit Aufnahmen nach der Drehkristallmethode und mit Hilfe von Goniometeraufnahmen nach *Schiebold-Sauter*. Für den Elementarkörper wurden folgende Abmessungen ermittelt:  $a = 5,61 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,415 \text{ \AA}$ ,  $c \cdot \sin \beta = 77,87 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 61,3^{\circ}$ . Der Ester muß also in Form von Bimolekülen vorliegen, was besonders durch die Goniometeraufnahmen in eindeutiger Weise bewiesen wurde. Die umfangreiche Ebenenstatistik führte unmittelbar zur Raumgruppe  $C_{2h}^5$ . Die Diskussion der Intensitäten ergab die Basiskoordinaten für die Moleküllage und als Mittel für den C—C-Abstand 1,27 Å. Die Bildung des Bimoleküls kommt nicht wie bei den ungeraden Paraffinen durch ein Symmetriezentrum, sondern durch die Wirkung der Gleitspiegelebene der Raumgruppe zustande. Zum Schluß wurde noch mitgeteilt, daß der ganz ähnlich gebaute Dicetyläther einen dem Palmitat fast identischen Elementarkörper aufweist.

## Göttinger Chemische Gesellschaft.

### 220. Sitzung am 13. November 1937.

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg: „Über die Konstitution der Cellulose.“

Der Vortrag gibt einen Überblick über die Entwicklung unserer Vorstellungen vom Bau des Moleküls der Cellulose. (Bezüglich der Einzelheiten kann auf die Veröffentlichungen in den Berichten<sup>7)</sup> und auf das zusammenfassende Referat in den Naturwissenschaften<sup>8)</sup> verwiesen werden.)

Nach den Untersuchungen des Vortr. besitzt die native Cellulose in der Baumwolle, im Flachs und anderen Fasern einen Polymerisationsgrad von mindestens 3000. Der Polymerisationsgrad der technischen Cellulosen und Cellulosederivate beträgt dagegen nur durchschnittlich etwa 300, allein bei Acetylcellulosen liegt der Wert etwas höher. Daher ist die Knickfestigkeit der technischen Produkte geringer als die der natürlichen Cellulosen. Die Knickfestigkeit steigt mit der Länge der Fasermoleküle, d. h. mit dem Polymerisationsgrad an. Bei Polymerisationsgraden von etwa 600 und darüber ist praktisch dieselbe Knickfestigkeit wie bei Naturprodukten erreicht und der Unterschied in der Festigkeit zwischen natürlichen und künstlichen Stoffen praktisch gleich Null geworden. Es ist daher das Bestreben bei der technischen Verarbeitung der Cellulose dahin zu richten, den Polymerisationsgrad der Kunstprodukte noch auf mindestens das Doppelte zu steigern, eine Aufgabe, die durthaus im Bereiche des technisch Erreichbaren liegt.

Zum Schluß zieht der Vortr. Vergleiche zwischen den Erfahrungen in der Cellulosechemie und wichtigen biochemischen Problemen. Die langen Ketten der Cellulosemoleküle können durch außerordentlich geringe Mengen von Oxydationsmitteln gesprengt werden, dadurch verändern sich die Eigenschaften der Cellulose, die vom Polymerisationsgrad abhängig sind, ganz wesentlich. So kann eine unlösliche und begrenzt quellbare Substanz durch die Einwirkung von nur 0,01% eines Oxydationsmittels in eine lösliche und unbegrenzt quellbare Substanz übergeführt werden. Es liegt nahe zu vermuten, daß Vitamine und Hormone, die in so geringen Mengen große physiologische Veränderungen hervorrufen, dies in ähnlicher Weise durch Veränderung des Polymerisationsgrades der hochmolekularen Eiweißsubstanzen bewirken.

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 [1937], 179. Mitteil.

<sup>8)</sup> Naturwiss. **25**, 673 [1937].