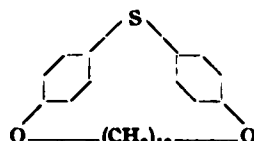


Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie

Colloquium am 21. Februar 1939, Berlin-Dahlem.

R. Kohlhaas, Berlin-Dahlem: „Winkelbestimmung am Schwefelatom nach röntgenographischen Untersuchungen.“

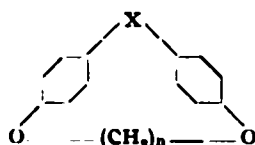
Die physikalischen Methoden zur Valenzwinkelbestimmung haben vor einiger Zeit durch eine von A. Lüttringhaus erstmals angewandte, rein chemische, auf Ringschlußbildung beruhende Methode eine Erweiterung erfahren (vgl. das folgende Referat von A. Lüttringhaus). Die Stützung dieser Ergebnisse durch eine quantitative Zahlenangabe war erwünscht; daher wurde durch Anwendung der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse eine Valenzwinkelbestimmung versucht; die röntgenographische Untersuchung wurde an folgender Verbindung durchgeführt:



Dazu wurde die von Patterson beschriebene Fourieranalyse herangezogen und mit Hilfe geschätzter Intensitäten durchgeführt. Sie führte zu einem Valenzwinkel für Schwefel von $112,4 \pm 1,5^\circ$ und einem Abstand $C_{\text{arom.}} - S$ von $1,71 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}$. Der gefundene Valenzwinkel ist in guter Übereinstimmung mit dem von Sutton und Hampson aus dem elektrischen Moment von Diphenylsulfid abgeleiteten Wert von 113° .

A. Lüttringhaus: „Über die Valenzwinkel am Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel bei gleichartiger Substitution.“

Aus der Bildungstendenz der Ringsysteme vom Typ



in Abhängigkeit von n lassen sich unter Einsetzung der bekannten Atomabstände die Bindungswinkel ϕ an Atomen oder Pseudoatomen X roh abschätzen, jedoch nicht absolut bestimmen. Unter der Voraussetzung aber, daß bei verschiedenem X Ringbildungstendenz und Ausbeute dann gleich sind, wenn der Abstand $O - O$ und die Länge der Kette $(CH_2)_n$ im gleichen Verhältnis zueinander stehen, lassen sich die Ringschlußversuche zur Relativmessung der Winkel an X verwenden: Setzt man den von Kohlhaas auf anderem Wege (vgl. vorstehendes Referat) an dem System mit $X = S$ und $n = 10$ bestimmten Wert $\phi_s = 112,4^\circ \pm 1,5^\circ$ ein, so folgt aus früher mitgeteilten Versuchen für $\phi_{CH_2} = 110^\circ \pm 3^\circ$, für $\phi_o = 129^\circ \pm 4^\circ$. Der Winkel am O ist also gegenüber ϕ_o im H_2O um 25° gespreizt; die Winkel am S und CH_2 sind bei der Substitution durch Phenyl praktisch gleich. Der Tetraederwinkel am C erscheint überraschend substitutionsunabhängig. Eine isomorphe Vertretbarkeit von CH_2 , O und S ist nur dann ideal erfüllt, wenn Valenzwinkel gleicher Größenordnung erzwungen werden, wie im Fluoren, Diphenyloxyd und -sulfid, die in allen drei möglichen binären Mischungen lückenlos Mischkristalle liefern. Können sich aber die Bindungswinkel frei äußern, so verschwindet die isomorphe Vertretbarkeit teilweise oder ganz: Di-*p*-anisylmethan gibt mit dem entsprechenden Sulfid eine Mischungslücke, mit dem Oxyd überhaupt nur ein Eutektikum, wie auch das Sulfid mit dem Oxyd. Ähnliche Verhältnisse, die alle in bester Übereinstimmung mit den angegebenen Winkelgrößen stehen, liegen in verwandten Systemen vor.

Colloquium am 28. Februar 1939, Berlin-Dahlem.

Dr. Ir. P. H. Hermans, Ginneken (Holland): „Über anisotrope Quellung und Deformationsmechanismus der Hydratcellulose.“

Eine Durchmusterung aller bisher vorgeschlagenen Auffassungen über den Feinbau der Cellulosefasern führt übereinstimmend zur Vorstellung, daß die darin zweifellos vorhandenen

anisodiametrischen, gittermäßig geordneten Teilchen (bzw. Bereiche) entweder durch ihre Form oder durch ihre Struktur jede für sich anisotrop quellen oder zur Makroquellung beitragen müssen. Eine orientierte Faser wird daher eine anisotrope, ein nicht orientierter Faden eine isotrope Quellung aufweisen.

Es ist in ganz einfacher Weise möglich, völlig isotrope Hydratcellulosefäden hohen Quellungsgrades herzustellen. Beim Dehnen dieser Fäden wird ihre Quellung anisotrop, und in der Größe der Quellungsanisotropie Q (des Verhältnisses zwischen relativer Breiten- und Längenquellung) muß also ein Maß vorliegen für den Orientierungsgrad der Teilchen.

Es ist so der Weg eröffnet, um den Verlauf von Q als Funktion des Dehnungsgrades für jedes vorausgesetzte Modell des Deformationsmechanismus eines aus Stäbchenmicellen aufgebauten Gebildes zu berechnen, und durch Vergleich mit dem experimentell gefundenen Verlauf kann entschieden werden, ob das Modell in Wirklichkeit zutreffen kann oder nicht.

Es konnte so ermittelt werden, daß bis zu 1200% gequollene isotrope Fäden sich verhalten wie netzartige Strukturen in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von O. Kratky und mit einem von diesem Autor für solche Strukturen mathematisch ausgearbeiteten Modell. Bei dem Dehnungsvorgang findet somit nicht, wie öfters angenommen wird, ein Aneinanderentlanggleiten der Micelle statt, sondern das Zuziehen einer Netzstruktur, welches mit einer erheblichen Volumenabnahme einhergeht.

Eine weitere Diskussion der Verhältnisse führt eindeutig zur Ablehnung der Micelle als gut begrenztes kristallines Teilchen und zum Bilde der Micelle als mehr unregelmäßig begrenzte Anhäufungen ungefähr gleichgerichteter Fadenmoleküle mit kristallinen und amorphen Bereichen (sog. Fransmicelle).

Im Gel wechseln in jeder Richtung kristalline und amorphe Bereiche miteinander ab. Die intermicellare Quellung der Cellulose kann nun als eine Wasseraufnahme in den amorphen Bereichen gedeutet werden, während die beobachteten elastischen Eigenschaften und die Kontraktion gedehnter Fäden beim Aufquellen gut verstanden werden können, indem man den amorphen Bereichen gewisse kautschukähnliche Eigenschaften zuspricht.

Verschiedene Überlegungen sowie bestimmte Beobachtungen über Dichte und Raumerfüllung führen ergänzend zur Auffassung, daß die Orientierung einander benachbarter Teilchen schon im isotropen Gel immer ungefähr dieselbe sein muß. (Kratkysches Prinzip der „Ordnung in kleinsten Bereichen“.) Auch für solche Gebilde läßt sich zeigen, daß sie sich bei der Deformation in Übereinstimmung mit dem von O. Kratky mathematisch ausgearbeiteten Bilde einer Netzstruktur mit durchgehenden Ketten verhalten werden.

Bei der Dehnung lufttrockner, isotroper Fäden treten neue interessante Tatsachen ans Licht. So stellt es sich heraus, daß dabei, nach der Methode der Quellungsanisotropie beurteilt, eine nur mangelhafte Orientierung erfolgt. Es ist dies in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß dabei auch Fäden mit ganz niedriger Festigkeit erhalten werden, während man bei der Dehnung gequollener Fäden, Hand in Hand mit einer vorzüglichen Orientierung, sehr gute Festigkeiten erzielt.

Die weitere Betrachtung der Kraft-Dehnungskurven isotroper Fäden wirft ein breiteres Licht auf die mechanischen Eigenschaften von Hydratcellulosefäden überhaupt.

Neuerdings sind die Vorgänge beim Dehnen isotroper Fäden im gequollenen und im trocknen Zustande in einer gemeinsamen Arbeit mit O. Kratky und P. Platzek von den beiden letztgenannten auch röntgenspektroskopisch verfolgt. Es wurde dabei nicht nur in befriedigender Annäherung eine Bestätigung des Kratkyschen Netzmodelles gefunden, sondern auch die wichtige Beobachtung gemacht, daß beim Dehnen trockner Fäden im Gegensatz zum Ergebnis der Quellungsanisotropie ebenfalls eine vorzügliche Orientierung erfolgt.

Der sich hier ergebende Widerspruch zwischen dem Ergebnis der Quellungs- und der Röntgenmethode kann vielleicht so gedeutet werden, daß, während letztere bekanntlich ausschließlich Aufschluß gibt über die Orientierung des kristallinen Antelles, erstere uns offenbar in erster Linie über die Beschaffenheit der amorphen Anteile informiert.

Die bisher wohl etwas vernachlässigten amorphen Anteile der Cellulose stellen sich somit heraus als die Träger der intermicellaren Quellung, der elastischen Eigenschaften und der Festigkeit der Fasern, und es müßte auf sie weiterhin ein erhöhtes Augenmerk gelenkt werden.

Schrifttum.

O. Kratky u. Mitarb., Kolloid-Z. **64**, 213 [1933]; **68**, 397 [1934]; **70**, 14 [1935]; **80**, 139 [1937]; **84**, 149 [1938].

P. H. Hermans u. Mitarb., ebenda **81**, 143, 300 [1937]; **82**, 58; **83**, 70 [1938]; **86**, 107 [1939].

P. H. Hermans, O. Kratky, P. Platzek, ebenda **88**, 245 [1939].

Deutsche Physikalische Gesellschaft. Gauverein Niedersachsen.

Tagung am 4.—5. Februar 1939 in Hamburg.

C. Hagen u. W. Grotheer, Hamburg: „Ermüdungserscheinungen elektronenbestrahlter Leuchtmassen.“

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die bekannte Erscheinung, daß Leuchtsubstanzen bei fortschreitender Elektronenbestrahlung ein Absinken ihrer Leuchtfähigkeit aufweisen („Ermüdung“). Der zeitliche Verlauf der Ermüdung erfolgt nach einem angenähert exponentiellen Gesetz. Bei längerer Dauer der Elektronenbestrahlung wird ein von Null verschiedener Endwert der Leuchtdichte erreicht, was auf einen gegenläufigen Regenerationsprozeß schließen läßt („Erholung“). Diese Regeneration wird besonders deutlich nach eingelegten Bestrahlungspausen, wobei die Leuchtdichte bei Wiedereinsetzender Bestrahlung stets mit höheren Werten beginnt. Die Schwächung der Leuchtdichte infolge der Ausfällung von Metall aus der Grundsubstanz durch den Elektronenstrahl läßt sich gesondert bestimmen und als Korrektionsglied in die Ermüdungskurve einfügen.

Zur Erklärung der Erscheinungen wird angenommen, daß die ausgefällten Metallatome der Grundsubstanz in die Leuchtzentren gelangen und somit eine Störung der Lichtemission hervorgerufen. Ein Teil dieser Metallatome wandert wieder in das Kristallgitter zurück, was zur Regeneration der Leuchtzentren führt. Durch Experimente können die Folgerungen aus obigen Annahmen gut bestätigt werden.

Der Regenerationsfaktor für die Leuchtstoffe besitzt nur bei Dauerbestrahlung einen konstanten Wert. Bei intermittierender Bestrahlung von kleiner Unterbrechungszahl (Pausenlänge $\frac{1}{100}$ bis 1 s) nimmt dieser Faktor größere Werte an als bei hohen Unterbrechungsfrequenzen.

H. Steinle, Göttingen: „Über das Lummer-Phänomen auf der Anode des Kohlenlichtbogens und die Temperatur des Anodenkraters“).

Bereits Lummer bemerkte, daß der leuchtende Anodenkrater einer Kohlebogenentladung eine merkwürdige Struktur zeigt. Im vergrößerten Bild sieht man einzelne leuchtende Punkte, — von Lummer als „Fische“ bezeichnet —, die von nichtleuchtenden Gebieten von merkwürdig symmetrischer Struktur eingeschlossen sind, — von Lummer „Waben“ genannt. Das Experiment zeigte nun, daß die Bedingung für das Auftreten des Lummer-Phänomens die Anwesenheit eines mit dem Kohlenstoff reaktionsfähigen Gases ist. Die Kohle wird nur in den kleinen Teilbrennflecken, den Fischen, abgebaut. Diese hinterlassen als kleine Krater die Waben und springen, wenn die Teilkrater eine bestimmte Tiefe erreicht haben, auf eine benachbarte, höher gelegene Stelle der Anodenstirnfläche über. Es ließ sich zeigen, daß das Lummer-Phänomen nicht, wie früher vermutet wurde, den Schmelzprozeß des Kohlenstoffs, sondern eine Aufteilung der Bogen säule kurz vor der Anode und somit eine Aufteilung des Anodenkraters in kleine Teilbrennflecke unterhalb einer bestimmten Stromdichte darstellt.

Im Überdruck in Luft, Stickstoff und Argon oberhalb 2—3 at verschwand das Lummer-Phänomen; statt dessen entstanden auf den Anodenstirnflächen dichte metallisch glänzende Krusten, die stets im Schnitt eine regelmäßige Schichtung parallel zur Stirnfläche zeigten. Alle Konturen der Oberfläche erschienen nach dem Brennen vollkommen rund.

Temperaturmessungen am positiven Krater ergaben im Gegensatz zu den Arbeiten von Kohn und Guckel, daß die

Temperatur des positiven Kraters in verschiedenen Gasen bei gleichem Druck nicht die gleiche ist. Bei 1 at Druck ist der Krater in Argon rund 400° abs. kälter als bei gleichem Druck in Luft. Die Temperatur ist von der Reinheit des Gases abhängig, so daß die Temperaturen entsprechend der Affinität des Füllgases zum Kohlenstoff größer oder kleiner als in Luft sind.

H. G. Wolfhardt, Göttingen: „Über das Temperaturgleichgewicht und über Temperaturmessungen in Flammen.“

Es wurden die C_2 -Banden im Innenkegel von Kohlenwasserstoffflammen untersucht, indem die Absorption und Emission gemessen wurden. Da beim Schweißbrenner die Absorption kleiner als 2% ist und die Emission einer schwarzen Temperatur von 2600° abs. entspricht, so kann bei der tatsächlich herrschenden Temperatur von 3300° abs. direkt über dem Kegel kein thermisches Gleichgewicht im Innenkegel bestehen.

Die Rotationsverteilung in der C_2 -Bande entspricht trotz des Fehlens des Gleichgewichts merkwürdigerweise doch genau einer Maxwell-Verteilung mit einer Temperatur von 5200° abs. Dies deckt sich mit Messungen von Johnson, der die Schwingungsverteilung im C_2 -Spektrum ebenfalls gestört fand. Im *Lundegårdh*-Brenner beträgt die „Rotationstemperatur“ 3400° abs. und in der Bunsenflamme 2800° abs. Das C_2 scheint also angeregt zu entstehen und durch den Zerfall des C_2H_2 auch überschüssige Rotations- und Schwingungsenergie zu besitzen.

Das auch in der Zwischengaszone befindliche OH zeigt eine starke Absorption, so daß es zu Temperaturmessungen für diese Zone nach der Umkehrmethode herangezogen werden kann. Diese Temperaturen sind identisch mit den auf anderen Wegen gemessenen. Hieraus ergibt sich, daß die Anregung des OH-Radikals auf thermischem Wege erfolgt. Auch die Rotationsverteilung im OH-Spektrum entspricht im wesentlichen dieser Temperatur. Eine genaue Temperaturbestimmung aus dieser Verteilung ist aber wegen Absorptionseffekten nicht möglich. Das OH-Spektrum im Innenkegel der Flammen ist in seiner Rotationsverteilung stark gestört.

H. Kopfermann, Kiel: „Über die Anreicherung des N^{15} -Isotops und einige spektroskopische Untersuchungen am N^{15} “ (nach Versuchen von H. Krüger).

Nachdem die Methode der Isotopentrennung nach Hertz¹⁾ durch Diffusion in einen Hg-Dampfstrahl an günstigen Objekten ausprobiert war — Trennung der Ne-Isotopen²⁾ und A-Isotopen³⁾ — wurde nunmehr versucht, einen Fall zu behandeln, wo die Verhältnisse wesentlich ungünstiger liegen, nämlich die Anreicherung des N^{15} , da die Eigenschaften des N^{15} -Kerns von großem Interesse sind. N^{15} ist in gewöhnlichem Stickstoff zu 0,4% vertreten, die relative Häufigkeit der $N^{14}N^{14}$, $N^{14}N^{15}$ und $N^{15}N^{15}$ -Moleküle ist demgemäß 99%, 0,8% und 0,0016%; wegen der Seltenheit der letzteren läuft der Versuch also praktisch auf eine Trennung von $N^{14}N^{14}$ und $N^{14}N^{15}$ hinaus. Zunächst sollte man glauben, daß es günstiger sei, zur Trennung NH_3 an Stelle von molekularem Stickstoff zu benutzen; Versuche mit Ammoniak ergaben aber, daß hier die Anreicherung wesentlich schlechter ausfiel; vermutlich liegt das daran, daß es schwierig ist, die für diese Versuche notwendige Reinheit des Ammoniaks zu erreichen, und außerdem stören auch die unvermeidlich auftretenden Ionisationen den Trennvorgang im Falle des NH_3 wesentlich stärker.

Mit einer 42gliedrigen Apparatur bei 150stündigem Arbeitsprozeß wurde aus gewöhnlichem Stickstoff das Verhältnis $N^{14}N^{14} : N^{14}N^{15} = 4,5 : 1$ erreicht. Der Gasdruck betrug 2 mm und der Stromverbrauch pro Pumpe 150 W.

Wesentlich höhere Anreicherungen konnten erzielt werden mit einem Präparat, das dem Vortr. von Prof. Urey zur Verfügung gestellt wurde und in dem das N^{15} nach dem Ureyschen Rektifikationsverfahren⁴⁾ auf bereits 1,9% angereichert worden war. Hiermit wurde — bei gleicher Versuchsdauer wie oben (nach etwa 120 h war der Endzustand bereits einigermaßen erreicht) — das Verhältnis $N^{14}N^{14} : N^{14}N^{15} = 2 : 1$ erreicht.

¹⁾ G. Hertz, Z. Physik **91**, 810 [1934].

²⁾ Barwick, ebenda **100**, 166 [1936].

³⁾ Kopfermann u. Krüger, ebenda **106**, 389 [1937].

⁴⁾ Urey, Huffman, Thode u. Fox, J. chem. Physics **6**, 856 [1937].