

duchler Unterschied insofern, als man auch unter Benutzung eines Monochromators mit visuellen und lichtelektrischen Methoden keine absoluten Extinktionswerte messen kann, wie früher eingehend nachgewiesen wurde²⁶). Dies liegt daran, daß man zur Erreichung genügender Intensität sowohl für das Auge als auch für die Photozelle stets gezwungen ist, mit relativ breiten Spalten zu arbeiten, so daß die wirkliche Halbwertsbreite des verwendeten Lichtes noch immer zwischen 10 und 100 Å beträgt, wenn man etwa die gleiche Helligkeit zur Verfügung haben will, wie bei Benutzung der S-Filter beim *Fulfricht*-Photometer. Man mißt daher auch in solchen Fällen keine absoluten Extinktionen, sondern lediglich Mittelwerte, die je nach der Breite des verwendeten Spektralbereichs und je nach der Absorptionskurve des untersuchten Stoffes mehr oder weniger unbestimmt sind, so daß es nur folgerichtig ist, die Extinktionsmessungen unter Benutzung von Filtern ebenfalls als „Spektralphotometrie“ zu bezeichnen,

²⁶) G. Kortüm u. H. v. Halban, u. a. O.

da hier die Unbestimmtheit der gemessenen Werte lediglich etwas größer ist. Spektralphotometrie im Sinne *Havemanns* läßt sich nur mit Spektrographen genügender Dispersion treiben, bei denen man mit sehr engen Spalten und entsprechend höherer Reinheit des Lichtes (Halbwertsbreite 1 bis 3 Zehnerpotenzen kleiner als bei visuellen und lichtelektrischen Messungen) durch Summierung der auffallenden Intensität über längere Zeiten absolute Extinktionswerte mit einer Genauigkeit von etwa 1% erhalten kann. Da nach den vorliegenden Messungen die nach *Havemann* „für die Praxis entscheidend wichtige Entbehrlichkeit einer Vergleichslösung“ gar nicht existiert, sondern im Gegenteil für genaue Messungen eine Vergleichslösung gar nicht entbehrt werden kann, besteht kein Grund, den prinzipiellen Unterschied zwischen colorimetrischen und spektralphotometrischen Methoden durch unklare Begriffe wie „Absolutcolorimetrie“ zu verwischen, die lediglich dazu dienen, über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden völlig unklare Vorstellungen zu verbreiten.

Eingeg. 18. Juni 1941. [A. 42.]

Über die Calciumkomplexe von Natriumhexameta- und -tripolyphosphat. II.

Von Dr. H. RUDY

Aus dem Forschungslaboratorium der Chemischen Fabrik Joh. A. Benckiser G.m.b.H., Ludwigshafen a. Rh.

Vor kurzem wurde über Vergleichsversuche bezüglich der Zusammensetzung der Calciumkomplexe von Natriumhexameta- und -tripolyphosphat berichtet¹). Es war mit Hilfe der Seifenmethode (nach DIN-Vorschrift 8104) gefunden worden, daß zur vollständigen komplexen Bindung von 1 Calciumion bei 20° und p_H 8,5 1,25 Mol $Na_6P_6O_{18}$ bzw. 3,3 Mol $Na_5P_3O_{10}$ notwendig sind.

Die Bildung von Ca-Komplexen bei höherer Temperatur war vergleichsweise durch die Auflösung von Kalkseife festgestellt worden, u. zw. bis zu 80°. Aus unseren Kurven für die Auflösung von Calciumoleat war zu erkennen, daß das $Na_6P_6O_{18}$ dem $Na_5P_3O_{10}$ bis zu Temperaturen von 80° eindeutig überlegen ist, daß die Unterschiede aber mit steigender Temperatur (40–80°) geringer werden.

Etwa gleichzeitig mit uns veröffentlichten *A. Chwala* u. *A. Martina*²) ähnliche Versuche und kamen zu dem Ergebnis, daß beide Phosphate bei 80° gleich sind, daß über 85° indes eine leichte Überlegenheit des $Na_6P_6O_{18}$ festzustellen sei. Wir haben zur Klärung dieses Widerspruchs die Wirksamkeit der beiden Phosphate mit Hilfe unserer früher beschriebenen Methode nunmehr auch im Temperaturbereich über 80° untersucht. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens wiederum im deutlich alkalischen Gebiet gemessen, in dem keine wesentliche Störung infolge der Hydrolyse zu befürchten ist. Die einzelnen p_H -Bereiche waren 12,3–12,7, 10,9–11,1 und 9,2–9,5, wobei vor allem auf die Einhaltung der p_H -Bereiche Wert gelegt wurde, so daß die Schwankungen nicht mehr als $\pm 0,2$ p_H -Einheiten betrugen. Innerhalb dieser Schwankungsbreite kann man den Kalkseifenwert bei der sonstigen Fehlerbreite der Methode als konstant ansehen.

Die p_H -Messung von Seifenlösungen gelingt mit der Glaselektrode im allgemeinen ganz gut. Da eine derartige Messung während des Auflösungs Vorganges unmöglich ist, haben wir die zur p_H -Einstellung notwendigen NaOH- bzw. HCl-Mengen jeweils in einem Vorversuch ermittelt und uns nach Beendigung jedes Versuchs mit Hilfe der Glaselektrode bei etwa 25° von der Richtigkeit des p_H -Wertes überzeugt.

Wir sind uns natürlich darüber im klaren, daß man damit die bei höherer Temperatur vorliegenden OH-Konzentrationen nicht einwandfrei ermitteln kann. Da sich die durch die Temperatur sich ergebenden Änderungen indes bei beiden Seifen-Phosphat-Mischungen etwa gleich auswirken dürften, spielt dies keine besondere Rolle.

Die Versuche wurden, wie früher beschrieben, mit Ca-Oleat aus Marseiller Seife durchgeführt. Zur Einstellung der Temperatur diente der *Höppler*-Ultrathermostat. Die nephelometrischen Messungen wurden am *Pulfrich*-Apparat der Firma Zeiss vorgenommen.

Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens bei p_H 12,3–12,7.

Je 20 cm³ n_{140}^{20} $CaCl_2$ -Lösung (entspr. 20° dH) wurden in einem 50-cm³-Jenaer-Becherglas mit 1,5 cm³ einer 4%igen, durch schwaches Erwärmen und rasches Abkühlen klar gehaltenen Lösung von Marseiller Seife in dest. Wasser und 3 Tropfen n_{140}^{20} NaOH versetzt. Es wurde rasch auf 60° erhitzt, zwecks gleichmäßiger Alterung 5 min dabei gehalten und dann die Anfangsstellung der Trommel bei der gewünschten Temperatur abgelesen. Dann wurden je nach Bedarf 0,5 cm³ oder mehr einer 5%igen Lösung von $Na_6P_6O_{18}$ bzw. $Na_5P_3O_{10}$ zugegeben, der dadurch bedingte p_H -Abfall durch 1 bis 2 Tropfen n_{140}^{20} NaOH ausgeglichen und rasch abgelesen. Bis zur optischen Klarheit der reinen Natronseife genügt bei unserem Vorgehen, bei dem wir wie früher nur den rechten steilen Ast der Auflösungskurve aufnahmen, 2–3 Einzelbestimmungen, z. B. die Zugabe von 0,5, 1,0 und 1,5 cm³ Phosphatlösung. Das p_H lag stets mindestens zwischen 12,3 und 12,7, meist sogar in noch engeren Grenzen. Es wurde mit Lyphanstreifen L 698 auf ungefähre Konstanz geprüft und der Absolutwert mit der Glaselektrode bestimmt. Die erforderliche Menge NaOH war durch Vorversuche ermittelt worden, so daß der eigentliche Auflösungsversuch ohne Unterbrechung vor sich ging. Wir haben uns natürlich wie früher davon überzeugt, daß der Lösungsvorgang bei der Ablesung auch tatsächlich beendet war und nicht etwa langsam weiterging. Zur Kontrolle haben wir weiterhin durch Zugabe der entsprechenden Mengen Wasser und n_{140}^{20} NaOH (statt der Phosphatlösung) nachgeprüft, ob schon durch diese Verdünnung ein sichtbares Aufhellen der Kalkseifensuspension eintritt, und gefunden, daß dies nicht der Fall ist.

Wir haben wie früher Serienbestimmungen vorgenommen, derart, daß z. B. zur Festlegung des Kalkseifenlösevermögens bei 80° und p_H 12,3 bis 12,7 nicht etwa ein einziger, sondern mindestens 4, meist aber noch mehr Versuche nacheinander durchgeführt wurden. Man erhält auf diese Weise einmal gute Durchschnittswerte und hat zum andernmal gleichzeitig eine Kontrolle über die Leistungsfähigkeit der Methode; denn bei gleichmäßigem Arbeiten müssen die Einzelkurven zusammenfallen. Daß dies tatsächlich gelingt, zeigt Abb. 1. Trotzdem dürfte eine Fehlerbreite von $\pm 10\%$ nicht zu hoch

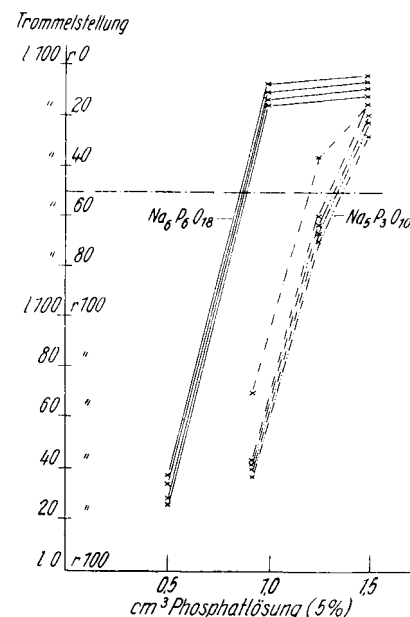


Abb. 1. Verlauf der Auflösung von Calciumoleat bei 95° u. p_H 12,3–12,7. (Durchschnitt: 0,87 cm³ = 10,9 g $Na_6P_6O_{18}$.) $\pm 10\%$ nicht zu hoch (Durchschnitt: 1,26 cm³ = 15,8 g $Na_5P_3O_{10}$.)

¹) H. Rudy, H. Schloßer u. R. Watzel, diese Ztschr. 53, 525 [1940].

²) Melland Textilber. 22, 285, 404, 526 [1940].

gegriffen sein. Ihre Ursache liegt wahrscheinlich in der Schwierigkeit, eine stets gleichmäßige Kalkseifenfällung zu erhalten.

Als Endpunkt der Reaktion haben wir aus dem seinerzeit erwähnten Grund wiederum den Schnittpunkt der Auflösungskurve mit der Horizontalen für $L = 100$, $R = 50$ gewählt.

Die Durchschnittswerte aus je 4–6 Messungen für die verschiedenen Temperaturen ergeben sich aus Tabelle 1. Wir haben dabei darauf verzichtet, die Eigenlöslichkeit des Ca-Oleats in Abzug zu bringen. Die folgenden Zahlen sind also als die Summe von Eigenlöslichkeit und Auflösung durch Phosphat aufzufassen, wobei wir ebensowenig wie früher Anspruch darauf erheben, damit allgemeingültige Absolutwerte ermittelt zu haben; denn diese sind doch stark von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig. Da p_H , Temperatur und Konzentration jedoch in allen Fällen gleich sind, lassen die Zahlen einen durchaus zuverlässigen Vergleich der relativen Wirksamkeit der Phosphate zu.

Tabelle 1.

Zum Auflösen der 100 l Wasser von 1° dH entsprechenden Calciumoleatmenge (10,76 g) bei p_H 12,3–12,7 notwendige Phosphatmenge in Gramm.

	60°	70°	80°	85°	90°	95°
$Na_6P_6O_{18}$	22,5	17,5	15,5	10,9	10,9	10,9
$Na_5P_3O_{10}$	40,0	25,3	17,5	13,5	13,3	15,8

Die Durchschnittszahlen der Tabelle 1 lassen den Gang der Temperaturabhängigkeit sehr schön erkennen: deutliche Zunahme der Wirkung bis etwa 85°, dann ungefähre Konstanz bzw. schwache Abnahme. Sie entsprechen den früher bis 80° bestimmten Werten und bestätigen die seinerzeit schon beobachtete stärkere Temperaturabhängigkeit des $Na_5P_3O_{10}$.

Temperaturabhängigkeit bei p_H 10,9–11,2.

Die Versuchsanordnung war genau wie oben beschrieben. Wir haben uns auch hier davon überzeugt, daß der Auflösungsvorgang bei der Ablesung praktisch im Gleichgewicht war. Zur Erreichung des gewünschten p_H -Wertes wurde der Kalkseife zunächst 1 Tropfen $\frac{1}{2}$ NaOH zugefügt. Beim $Na_5P_3O_{10}$ genügte dann ein weiterer Tropfen $\frac{1}{4}$ NaOH, beim $Na_6P_6O_{18}$ mußten 2–3 weitere Tropfen $\frac{1}{4}$ NaOH zugefügt werden, je nach der Phosphatmenge.

Die Übereinstimmung der Einzelbestimmungen ist auch hier sehr gut, wie Abb. 2 zeigt.

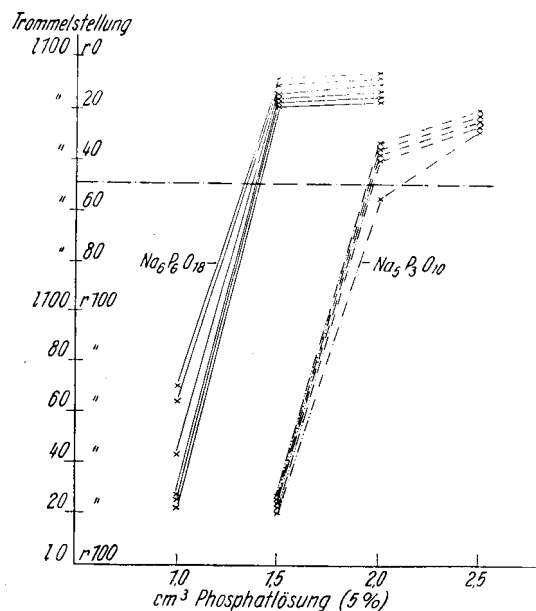


Abb. 2. Verlauf der Auflösung von Calciumoleat bei 80° u. p_H 10,9–11,2.
(Durchschnitt: $1,36 \text{ cm}^3 = 17,0 \text{ g } Na_6P_6O_{18}$.)
(Durchschnitt: $1,97 \text{ cm}^3 = 24,8 \text{ g } Na_5P_3O_{10}$.)

Die aus den verschiedenen Serienmessungen erhaltenen Durchschnittswerte zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Zum Auflösen der 100 l Wasser von 1° dH entsprechenden Calciumoleatmenge (10,76 g) bei p_H 10,9–11,2 notwendige Phosphatmenge in Gramm.

	60°	70°	80°	85°	90°	95°
$Na_6P_6O_{18}$	25,5	18,3	16,0	12,6	11,3	11,0
$Na_5P_3O_{10}$	34,4	27,5	24,8	27,6	28,4	29,8

Temperaturabhängigkeit bei p_H 9,2–9,5.

Der p_H -Bereich von 9,2–9,5 wurde dadurch eingehalten, daß beide Phosphatlösungen mit verd. NaOH bzw. HCl auf ein p_H von etwa 8,5 gebracht wurden. Die Seifenlösung wurde nicht korrigiert. Der absolute p_H -Wert wurde wieder mit der Glaselektrode ermittelt.

Die Einzelwerte für $Na_6P_6O_{18}$ fallen auch hier weitgehend zusammen. Beim $Na_5P_3O_{10}$ hatten wir jedoch vielfach Schwierigkeiten, die optische Klarheit des dest. Wassers bzw. reiner Natronseife zu erreichen (Trommelstellung $L = 0$, $R = 100$), so daß die Werte sehr stark streuen (vgl. Abb. 3).

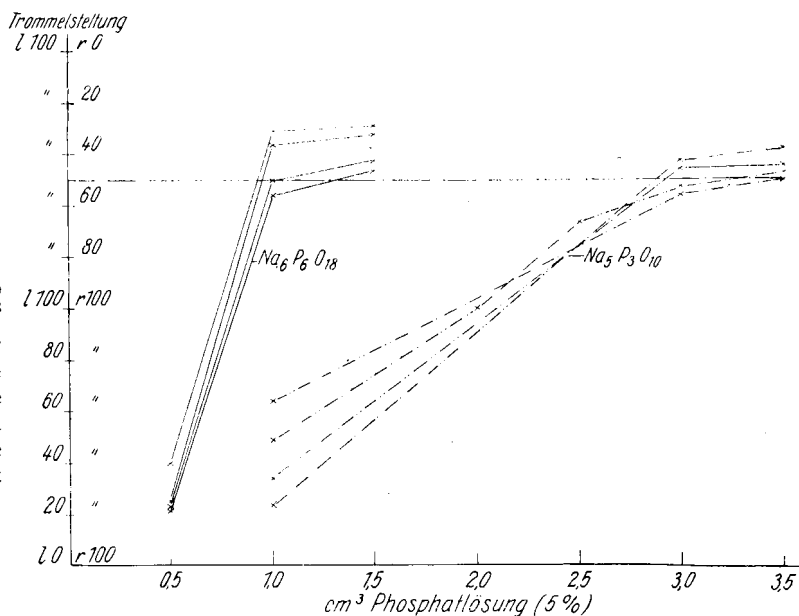


Abb. 3. Verlauf der Auflösung von Calciumoleat bei 60° u. p_H 9,2–9,5.
(Durchschnitt: $1,04 \text{ cm}^3 = 13,0 \text{ g } Na_6P_6O_{18}$.)
(Durchschnitt: $3,18 \text{ cm}^3 = 39,8 \text{ g } Na_5P_3O_{10}$.)

Zum Ausgleich der Schwankungen wurden bei $Na_5P_3O_{10}$ durchschnittlich 8 Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Durchschnittswerte gibt Tabelle 3 wieder.

Tabelle 3.

Zum Auflösen der 100 l Wasser von 1° dH entsprechenden Calciumoleatmenge (= 10,76 g) bei p_H 9,2–9,5 notwendige Phosphatmenge in Gramm.

	60°	70°	80°	85°	90°	95°
$Na_6P_6O_{18}$	13,0	11,6	11,3	11,3	11,5	10,9
$Na_5P_3O_{10}$	30,8	22,2	32,8	34,9	40,7	38,2

Man erkennt, daß die Überlegenheit des $Na_6P_6O_{18}$ über das $Na_5P_3O_{10}$ am stärksten bei p_H 9,2–9,5 zum Ausdruck kommt. Weiterhin fällt die große Konstanz der Metaphosphatwerte gegenüber der sehr beträchtlichen Veränderlichkeit beim $Na_5P_3O_{10}$ auf.

Bei p_H Werten wesentlich unter 9 verliefen die Lösungsversuche unbefriedigend. Wir haben z. B. bei p_H 8,5 weder mit $Na_6P_6O_{18}$ noch mit $Na_5P_3O_{10}$ die optische Klarheit der Natronseife erreicht, obwohl mit bloßem Auge eine starke Aufhellung zu beobachten war.

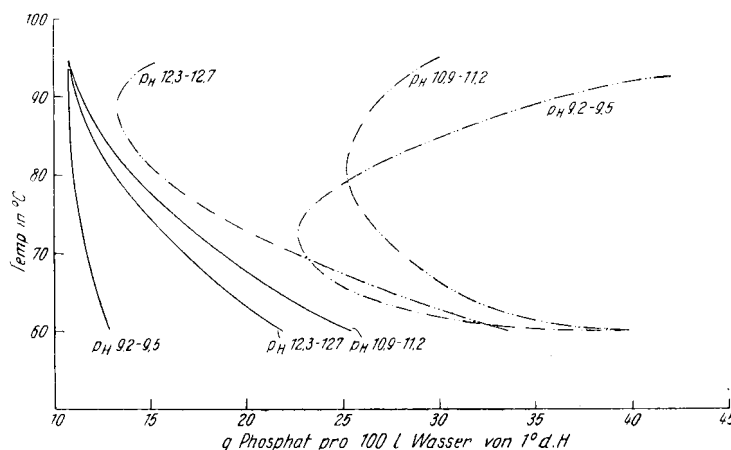


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens bei verschiedenem p_H .
— $Na_6P_6O_{18}$ — $Na_5P_3O_{10}$

Die Zusammenfassung sämtlicher Versuchsergebnisse zeigt Abb. 4, in der wir die Abhängigkeit des Kalkseifenlösevermögens von der Temperatur bei den verschiedenen p_H -Werten schematisch aufgetragen haben.

Zunächst erkennt man, daß $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ im p_H -Bereich von rd. 9–13 und bei Temperaturen von 60–95° dem $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ sehr beträchtlich, teils sogar um ein Mehrfaches, überlegen ist. Alle bisherigen Versuchsergebnisse, einschließlich der anderer Autoren, lassen den Schluß zu, daß diese Überlegenheit auch für andere Arbeitsbedingungen zutrifft, also z. B. für Temperaturen unter 60°, p_H -Werte unter 9,0 oder über 13,0 u. a. m.

Die Wirksamkeit des $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ weist nur eine verhältnismäßig geringe Abhängigkeit vom p_H und der Temperatur auf, was mit unseren früheren Ergebnissen im Einklang steht. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ hingegen ist bezüglich seiner Wirksamkeit außerordentlich stark von den Arbeitsbedingungen abhängig, u. zw. sowohl vom p_H als auch von der Temperatur. Charakteristisch für $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ erscheint uns vor allem das verhältnismäßig schmale Temperaturoptimum im Gegensatz zu dem breiten optimalen Temperaturgebiet des $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Dieses Temperaturoptimum des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ verschiebt sich mit zunehmendem p_H nach höheren Temperaturen und ist besonders scharf ausgeprägt für p_H 9,2–9,5. Die Unterschiede zwischen beiden Phosphaten sind bei p_H 9,2–9,5 am größten, bei p_H 12,0–12,5 am geringsten.

Die Angaben anderer Autoren, wie z. B. H. Huber³⁾ sowie A. Chwala u. A. Martina²⁾, daß das $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ dem $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ bei Temperaturen von über 80° überlegen sei, können wir also nicht bestätigen. Wir haben uns natürlich nach der Ursache dieser Widersprüche gefragt und hatten die Absicht,

die Methode der genannten Autoren eingehender zu überprüfen. Zu diesem Zweck bestimmten wir zunächst das p_H , fanden aber zu unserem Erstaunen so beträchtliche Unterschiede zwischen den beiden Phosphat-Seifen-Mischungen, daß wir von einer Weiterbearbeitung absahen.

Wurden z. B. 50 cm³ CaCl_2 -Lösung von 400° d H mit den nach Huber gleichwertigen Mengen der beiden Phosphate (d. s. 2,50 g $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ bzw. 2,28 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) versetzt, dann 3,0 cm³ Seifenlösung Boutron-Boudet (=1 g Kaliumoleat) zugefügt, sofort auf 1000 cm³ verdünnt und das p_H mit der Glaselektrode gemessen, so fanden wir für die $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ -Mischung bei 25° ein p_H von 8,3, für die $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Mischung jedoch 9,85! Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die reine $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ -Lösung einen p_H -Wert von etwa 6, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ hingegen einen solchen von etwa 9,5 zeigt. Es ist aber ebenso verständlich, daß man auf diese Weise keinen quantitativen Vergleich über die Wirksamkeit der Phosphate ziehen darf.

Derselbe Einwand ist gegen die Versuchsanordnung von Chwala u. Martina zu erheben, die sich der Methode von Huber bedient haben. Zwar wird von den Autoren erwähnt, daß die Temperaturabhängigkeit bei p_H 8,5 gemessen wurde, doch geht aus der Versuchsbeschreibung nicht hervor, wie dieser p_H -Wert eingestellt, konstant gehalten und bestimmt wurde. Aus diesem Grunde wurde auch hier eine p_H -Kontrollmessung durchgeführt. Und zwar waren je 2,5 g $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ in 1000 cm³ der angegebenen Mischung enthalten. Wir fanden — mit der Glaselektrode bei 25° gemessen — für die $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ -Mischung ein p_H von 8,4, für die $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Mischung 9,8! Es erübrigt sich eigentlich, darauf hinzuweisen, daß somit auch die Werte von Chwala u. Martina mit starken Fehlern behaftet sein dürften.

Aus diesen Gründen haben wir von einer Wiederholung der Versuche von Chwala u. Martina abgesehen, zumal sich bei einigen Vorversuchen, wie bereits erwähnt, gezeigt hatte, daß man im Stufenphotometer bei p_H 8,5 auch mit großen Phosphatmengen keine vollkommen klare Lösung erhält.

Eingeg. 23. Juni 1941. [A. 46.]

³⁾ Diese Ztschr. 50, 323 [1937].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 6. Juni 1941.

Gerthsen: Paarerzeugung durch schnelle β -Strahlen.

Unter Paarerzeugung versteht man die Entstehung eines Elektrons und eines Positrons bei der Absorption einer harten Strahlung. Bekannt ist der Effekt bei Höhenstrahlen bzw. harten γ -Strahlen (Energie > 1 MeV). Da die Absorption von Elektronen viel Ähnlichkeiten mit der Absorption von Lichtquanten aufweist, lag die Frage nach einer Paarerzeugung durch schnelle Elektronen (β -Strahlen) nahe. Aus der Theorie, die für Lichtquanten in Übereinstimmung mit dem Experiment einen Wirkungsquerschnitt (WQ) von 10^{-24} errechnet, wäre für den WQ der Paarerzeugung durch schnelle Elektronen die Größenordnung von 10^{-26} zu erwarten. Die experimentellen Arbeiten, die dieses Problem behandeln, haben zu sehr widersprechenden Resultaten geführt. Z. B. fanden Skobeltzyn u. Stepanowa einen WQ von 10^{-22} , der in einigen Arbeiten größenordnungsmäßig bestätigt wurde, während andere Arbeiten negative Ergebnisse hatten.

In einer Arbeit von H. Bradt, J. Guillissen u. P. Scherrer¹⁾ wurde der Effekt erneut untersucht. Ein Präparat von UX, das eine β -Strahlung genügender Härte, dagegen keine γ -Strahlung, die zur Paarbildung führen könnte, besitzt, wurde mit einem Absorber (Pb) umgeben, der die Elektronen vollständig absorbiert. Wenn durch ein β -Teilchen im Absorber ein Paar erzeugt wird, wird sich das Positron ebenfalls im Absorber wieder mit einem Elektron vereinigen, wobei zwei γ -Quanten entstehen, die in genau entgegengesetzter Richtung emittiert werden, da kein wesentlicher Impuls vorhanden ist („Zerstrahlung“). Bringt man also das Präparat mit dem Absorber genau zwischen zwei Zählrohre hohen Auflösungsvermögens in Koinzidenzschaltung derart, daß die Achse des Präparates parallel zu den Zählrohrachsen steht, dann müssen diese γ -Quanten Koinzidenzen auslösen. Der Nulleffekt der Anordnung wird gemessen, indem das Präparat so weit von der Ebene der beiden Zählrohrachsen entfernt wird, daß zwei solche γ -Quanten die Zählrohre nicht mehr treffen können.

Das Ergebnis der Arbeit war negativ, d. h. es war kein Effekt nachweisbar. Die obere Grenze der Wahrscheinlichkeit für die Paarerzeugung durch schnelle β -Strahlen (mit Energien > 2 mc²) ist hiernach $1,2 \cdot 10^{-3}$. Wenn ein Effekt vorhanden ist, so kann er demnach höchstens den 20. Teil des von Skobeltzyn gemessenen WQ haben.

Rogowski: Röntgenstrahlbeugung in flüssigem Äthylalkohol. Röntgenstrahluntersuchungen an unterkühltem Äthylalkohol.

Aus der Aufnahme der Röntgenstreuakurve einer Flüssigkeit über einen großen Winkelbereich läßt sich nach einem von Debye

u. Menke angegebenen Verfahren durch Fourieranalyse die Verteilung der Atome um ein bestimmtes Atom ermitteln. Das zunächst auf atomare Flüssigkeiten angewandte Verfahren ist unter gewissen Voraussetzungen auch auf molekulare Flüssigkeiten anwendbar. Besonders die Alkohole sind nach diesem Verfahren untersucht worden.

Eine neue Arbeit von A. Prietzsch²⁾ bringt Messungen an unterkühltem 96%igem Äthylalkohol. Wasserhaltiger Äthylalkohol läßt sich sehr weit unterkühlen, wobei seine Viskosität stark zunimmt. Die Untersuchungen wurden bei -150° durchgeführt, wo die Zähigkeit schon so groß ist, daß der Alkohol in Form eines Stäbchens untersucht werden kann. Die Aufnahmen wurden in einer großen Debye-Scherrer-Kamera gemacht. Es wurde die $K\alpha$ -Strahlung von Cu bzw. Mo benutzt, die mittels eines gebogenen Steinsalz-kristalls monochromatisiert wurde. Auf gute Ausblendung der Primärstrahlung wurde besonders geachtet.

Schon früher hatte G. G. Harvey³⁾ die Struktur von flüssigem Äthylalkohol bei -75° untersucht. Der Vergleich der Ergebnisse der beiden Arbeiten ergibt im Bereich der innermolekularen Interferenzen gute Übereinstimmung. Zwei Maxima der Verteilungskurve bei 1,35 Å und bei 2,25 Å entsprechen dem C—O- und C—C-Abstand bzw. dem großen Abstand des O von dem β -C-Atom im Alkoholmolekül. (Die Lage der Wasserstoffatome ist wegen ihres geringen Streuvermögens nicht zu bestimmen.) Bei größeren Abständen von dem Bezugssatom erkennt man einen deutlichen Temperatureinfluß: In der Kurve des unterkühlten Alkohols sind die Minima und Maxima wesentlich stärker ausgeprägt als in der Kurve bei -75° . Das erste solche Maximum bei 2,7 Å entspricht dem Abstand zweier Sauerstoffatome benachbarter Moleküle. Diese Atome sind durch Wasserstoffbrückenbindung der OH-Gruppen verbunden. Dadurch ergibt sich die Bildung von Molekülketten, bei denen die Sauerstoffatome zickzackförmig angeordnet sind. Die Äthylgruppen stehen senkrecht auf der Kette. Ein weiteres Maximum der Verteilungskurve bei 4,05 Å gehört dem C—C-Abstand verschiedener Moleküle zu. Bei zwei Maximis bei 5,1 und 5,6 Å ist eine Zuordnung noch nicht möglich.

Auf dieser Kettenbildung, die bei -150° wesentlich stärker als bei -75° in Erscheinung tritt, beruht die starke Unterkühlbarkeit des Alkohols. Während aber wasserhaltiger (96%iger) Alkohol keine Neigung zur Kristallisation zeigt, läßt sich absoluter Alkohol zwar auch unterkühlen, kristallisiert aber schnell aus. Im Zusammenhang mit der großen Abhängigkeit der Viskosität des Alkohols vom Wassergehalt ergibt sich hieraus folgendes Bild: Die Alkoholketten, die eine Länge von 12–16 Molekülen haben (bei -130°), werden durch die Wassermoleküle zu einem ungeordneten dreidimensionalen Netzwerk verbunden und ergeben so eine glasartige Struktur. Der wasserfreie Alkohol kristallisiert aus, weil eine solche Verbindung der Ketten nicht eintritt.

²⁾ Z. Physik 117, 482 [1941].

³⁾ G. G. Harvey, J. chem. Physics 7, 878 [1939].

¹⁾ Helv. physica Acta 18, 259 [1940].