

VERSAMMLUNGSBERICHTE

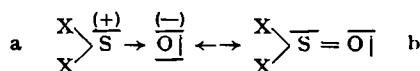
Grazer Hochschulen.

Chemisches Colloquium am 22. Mai 1944.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Müller.

Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch, T. H. Graz: Über die halbpolare Sulfonyl-Bindung.

An Hand der Schwingungsspektren von Stoffen mit Sulfonyl-Gruppe $\text{SO}-\text{Sulfoxide R-SO-R}$, Thionylchlorid Cl-SO-Cl , Chlor-sulfinsäureester Cl-SO-OR , Schwefligsäureester RO-SO-OR — wird neuerlich gezeigt, daß der Gruppe SO eine „charakteristische Frequenz“ um 1200 cm^{-1} zukommt, aus der auf eine Federkraft von der Größenordnung $f(\text{SO}) \sim 9 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$ geschlossen werden kann. Dies entspricht einer elastischen Festigkeit, wie sie sonst nur bei einer Doppelbindung beobachtet wird. Soweit man an SO_2 durchgeführte Messungen heranziehen kann, aus dessen Spektrum sich gleichfalls ein Kraftwert $f(\text{SO}) \sim 9 \cdot 10^6$ ergibt, entsprechen auch Atomabstand $r \sim 1,46 \cdot 10^{-8}$ und Dissoziationsarbeit $D \sim 149 \text{ kcal/Mol}$ der SO-Bindung den Verhältnissen einer Doppelbindung. — Im Zusammenhang mit diesen Feststellungen wird die Frage erörtert, ob es sich hier tatsächlich um eine Doppelbindung handeln kann oder nicht. Bei Gültigkeit des Oktettprinzips wäre dies nicht der Fall, da das Schwefel-Atom eine nicht stabile Zehnerschale besäße; nach der Oktett-Theorie ist also anzunehmen, daß von den beiden elektromeren Grenzstrukturen a und b



die Formulierung a mit „halbpolarer Bindung“ trotz ihrer Polarität energetisch wesentlich begünstigt ist gegenüber der unpolaren Doppelbindungsform b mit Zehnerschale um S, so daß für die mesomere Zwischenform im wesentlichen die Struktur a zu erwarten wäre. Nun kann aber von einer strengen Gültigkeit des Oktettprinzips bei Atomen der zweiten kurzen Periode kaum gesprochen werden. Es ist daher zur Entscheidung der aufgenommenen Frage weiteres Erfahrungsmaterial heranzuziehen: Die Dipolmomente von Cl_2S , Cl_2SO , Cl_2SO_2 geben mit den Werten 0,6, 1,58, 1,86 DE keinen Aufschluß; dagegen wurden von Vries-Rodebush für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ die Werte 1,57, 4,17, 5,05 DE bestimmt, deren abnorme Größe nur bei Strukturen vom Typus a zu verstehen ist. Aus der Molekülrefraktion von Substanzen der Reihe X_2S , X_2SO , X_2SO_2 haben Strecker-Spitaler abgeleitet, daß dabei der Refraktionsbeitrag des Schwefels der Reihe nach die Werte 7,80, 6,98, 5,34 annimmt; ihr Schluß, daß dies mit dem Übergang vom 2-, zum 4-, zum 6wertigen Zustand zusammenhängt, ist aber deshalb nicht zwingend, weil sowohl bei Form a als bei b dieser Struktur-Übergang begleitet ist vom Anteiligwerden der beiden nicht anteiligen Elektrodenpaare des Schwefels und weil man über die Auswirkung dieses Umstandes auf die Polarisierbarkeit nichts weiß. Aus den Parachor-Werten, die zum Unterschied von sonstigen Erfahrungen an Doppelbindungen für die SO- und SO_2 -Gruppe kein Inkrement aufweisen, wird insbes. in der englischen Literatur auf Form a geschlossen; auch dies ist nicht zwingend, da wieder über den Einfluß des Anteiligwerdens der Elektronen auf die Oberflächenspannung gar nichts bekannt ist, so daß eine Unterscheidung zwischen a und b unmöglich wird. Das chemische Verhalten der Substanzen mit SO- bzw. SO_2 -Gruppe spricht dagegen ziemlich eindeutig für a und gegen b. Denn solche Stoffe zeigen weder Anlagerungsreaktionen noch Enolbildung, noch Konjugationstendenz, noch chromophore Wirkungen usw.; da diese charakteristischen Erscheinungen auf die Eigenschaften von Elektronen zweiter Art, die wohl auch in einer S=O-Bindung anzunehmen wären, zurückzuführen sind, kann aus ihrem Fehlen das Nichtvorhandensein einer „ungesättigten“ Doppelbindung gefolgt werden. — Insofern also aus der Erfahrung Schluß auf den Bindungstyp gezogen werden können, sprechen sie für die auch von der Theorie befürwortete Struktur a. Zusammengekommen mit der eingangs gemachten Feststellung ergibt sich somit: Hinsichtlich elastischer Festigkeit, Atomabstand und Dissoziationsenergie verhält sich die halbpolare Bindung wie eine Doppelbindung. Abschließend wird der Versuch gemacht, das Nichtvorkommen von Strukturen der Form $\text{X}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ einerseits, X-S-O-X andererseits mit den Besonderheiten der halbpolaren Bindung in ursächlichen Zusammenhang zu bringen.

Physikal. Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 19. November 1943.

v. Laue, Berlin: Über den Wulfschen Satz und die Gleichgewichtsform von Kristallen.

Für den Wulfschen Satz, wonach es in einem Kristall einen Punkt geben muß so, daß das Verhältnis der Abstände der Kristallflächen von diesem Punkt zu den Oberflächenenergien der betreffenden Kristallflächen konstant ist, gibt Vortr. einen mathematischen Beweis, ausgehend von dem Prinzip des Minimums der freien Energie.

Volz, Berlin: Absorptionsquerschnitte für die Absorption langer Neutronen.

Durch Messung der Abnahme der Strahlungsintensität von Neutronen durch eine Folie kann der Wirkungsquerschnitt der Atome der Folie bestimmt werden. Es können außerdem die durch Streuung abgelenkten Neutronen ermittelt werden, wenn man unter einem beliebigen Winkel zum direkten Durchgang die Intensität der Neutronenstrahlung mißt und unter der Annahme, daß die Ablenkung für alle Richtungen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, über den Gesamtraum summiert. Vortr. verglich die eigenen umfassenden Messungen an Elementen mit anderen Messungen, auch solchen, die mit Hilfe der durch Absorption entstandenen Radioaktivität durchgeführt wurden.

Colloquium am 7. Januar 1944.

R. K. Döpel, Berlin: Die Unterschreitung der spektralanalytischen Nachweisbarkeitsgrenze eines Spurenelementes durch die Analyse kernphysikalischer Emissionen.

Nachweis und quantitative Bestimmung von Spurenelementen können durch Erzeugen von β -Strahlung nach Beschießen mit langsamem Neutronen mit Empfindlichkeit unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze der spektralanalytischen Methode durchgeführt werden. Neben den anderen Strahlungsarten führt nur die Bestimmung der Halbwertszeit der β -Strahlung zu brauchbaren Ergebnissen. Für zwei Elemente ist die Methode ohne weiteres anwendbar, wenn entweder die Strahlung des Spurenelementes oder die des zu prüfenden Elementes die sehr viel größere Halbwertszeit besitzt. Bei annähernd gleichen Halbwertszeiten sind besondere Bedingungen notwendig, wie im Falle von Pt und Ir, wo die β -Strahlung des Pt durch Al-Platten abgedeckt werden kann. Es sind aber Eichkurven notwendig mit Strahlungsbestimmungen an Mischungen bekannter Konzentration. Die Methode dürfte versagen bei Anwesenheit anderer Spurenelemente, wenn sich mehrere Strahlungsarten überlagern. Theoretisch soll die Empfindlichkeit bei Anregung durch ein Cyclotron um das 10^5 -fache gesteigert werden können.

W. F. Berg, Berlin: Bildung des latenten Bildes.

Bei der kritischen Betrachtung der Theorien des latenten Bildes kommt Vortr. zu dem Ergebnis, daß bei der Belichtung einer lichtempfindlichen Platte Ag^+ - und Br^- -Ionen entstehen, die Br^- -Ionen wandern in die Gelatine ab, während die Ag^+ -Ionen an Verunreinigungen, wie z.B. Ag_2S , wegen des niedrigeren Potentials dieser Teile entladen werden. Sehr reine Silberhaloide sind nicht lichtempfindlich, also ist die Anwesenheit der Verunreinigungen notwendig zur Sensibilisierung; andererseits entsteht kein latentes Bild, wenn die Platte tief gekühlt und damit die Wanderung der Ag^+ -Ionen unterbunden wird. Erwärmst man die Platten nach der Belichtung und kühlt wieder ab, kann man die Bilder wieder entwickeln, ein Beweis, daß die Abwanderung und Entladung der Ag^+ -Ionen erfolgt ist.

Physikalische Gesellschaft.

Sitzung am 6. Oktober 1943 in Berlin.

Dr. H. Klumb, Berlin: Über Messung niedriger Gasdrücke.¹⁾

Die Untersuchung der für die Messung von Drücken unterhalb 10^{-8} Torr in der Hochvakuumtechnik verwendeten Druckmeßgeräte führen zur Konstruktion eines neuen, nach dem Radiometerprinzip arbeitenden Manometers, dessen Eigenschaften eingehend untersucht werden. Das neue Manometer gestattet Druckmessungen bis zu Drücken von 10^{-8} Torr und läßt grundsätzlich auch eine Verwendung nach niedrigeren Drücken zu. Seine Anzeigen sind unabhängig von der Gasart. Ein induktives Kompensationsverfahren gibt dem Gerät einen Meßbereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 10^{-8} Torr. Die Skala ist linear. Eine kräftige magnetische Dämpfung setzt die Erschütterungsempfindlichkeit des als Torsionsfaden- und als Spannbandinstrument ausgeführten Gerätes auf ein praktisch erträgliches Maß herab. Da das Gerät nur geringe Metallmengen enthält und relativ niedrige Temperaturerhöhungen verwendet (100—200°) und seine Metallteile überdies aus korrosionsbeständigen Metallen hergestellt oder mit Schutzüberzügen versehen werden können, ist es auch zur Druckmessung in aggressiven oder leicht dissoziierenden Gasen und Dämpfen brauchbar.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

Feierliche Sitzung am 26. Februar 1944

zu Ehren von Prof. Dr. Adolf Windaus anlässlich seiner Entpflichtung von den Amtsgeschäften.

Die Sitzung wurde durch den Vorsitzenden, Prof. Dr. Gouba, feierlich eröffnet. Es sprachen der Rektor der Universität, Prof. Dr. Plischke, und der Dekan der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, Prof. Dr. Correns. Prof. Dr. Pohl und Dr. Auhausen, Elberfeld, widmeten Prof. Windaus im Namen der

¹⁾ Vgl. dazu die demnächst in Chem. Tech. erscheinende Umschau-Notiz.