

Vom 4. bis 6. Oktober fand in Göttingen die erste Tagung der deutschen Physiker nach dem Kriege statt, die eine Neugründung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der britischen Zone zum Ziele hatte, nachdem von den Besatzungsbehörden die Zustimmung hierzu gegeben worden war. Prof. v. Laue begrüßte die zahlreich erschienenen Gäste, unter ihnen besonders die anwesenden Ausländer, von denen Prof. Mott-Bristol und Prof. Michels-Amsterdam sich am Vortragsprogramm beteiligten. In der Geschäfts-sitzung am Samstag Morgen legte Prof. Ramsauer-Berlin einen ausführlichen Bericht über die Tätigkeit der Gesellschaft in den vergangenen Jahren ab; im Anschluß daran wurde die neue Gesellschaft unter Übernahme der Satzung aus der Zeit vor der Gleichschaltung (1938) neu gegründet. Zum Vorsitzenden wurde Prof. v. Laue gewählt, stellvertretender Vorsitzender wurde Prof. Clemens Schäfer.

Freitag Vormittag:

J. MEIXNER, Aachen: *Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen an der Kreisscheibe.*

Während bisher Lösungen des Beugungsproblems für die unendliche Halbebene und den unendlichen Zylinder, sowie für die Kugel vorlagen, gelingt dem Vortr. die Lösung des Problems für die Kreisscheibe auch im Gebiet, wo Aufpunktstand oder Wellenlänge vergleichbar mit dem Scheibendurchmesser sind. Durch eine strenge Interpretation des Babinet'schen Theorems gelingt die Übertragung der Ergebnisse auf die Lochblende in der unendlichen Ebene.

K. H. LAUTERJUNG, Köln: *Empfindlichkeitsänderungen an Lichtzähl-rohren.*

Der Vortr. berichtet über die Fortführung seiner Untersuchungen „Über einen Nachwirkungseffekt an Zählrohren“⁽¹⁾. Zählrohre mit aufgedampfter Magnesiumschicht (bei 10⁻⁶ Torr aus einem Tantalschiffchen aufgedampft) zeigen eine Steigerung ihrer Empfindlichkeit nach einer kräftigen UV-Be-strahlung. Bei den Versuchen wurden die Quecksilberlinien 2650 bzw. 3130 Å (Intensität der Nachbarlinien kleiner als 0,1%) benutzt. Die verwendeten Zählrohre waren mit 10 Torr Methylalkohol und 60 Torr Argon gefüllt und hatten bei einer Anfangsspannung von 900 bis 1100 Volt, eine Konstanzbe-reichbreite von etwa 100 Volt; die Impuls-zählung wurde in der Integrator-schaltung nach Trost vorgenommen. Bei reproduzierbarer Aufstellung der Zählrohre wurde der Lichtstrom der UV-Strahlung im Verhältnis 1:50 vari-iert. Die Empfindlichkeitssteigerung ist um so höher, je größer die Beleuch-tungsstärke der vorausgehenden UV-Be-strahlung ist; bei sehr intensiver Be-strahlung entsteht eine Dauerentladung. Abschalten der Spannung liefert in diesem Falle wieder Einzelstöße, nach Neueinschalten erfolgt ein Wieder-aufschaukeln zur Dauerentladung. Die Empfindlichkeitssteigerung wurde durch das Verhältnis α = Zahl der Stöße bei einer bestimmten Normalbe-leuchtung nach der UV-Be-strahlung / Zahl der Stöße bei der Normalbeleuch-tung vor der UV-Be-strahlung definiert. „Normalbeleuchtung“ und UV-Be-strahlung geschahen entweder mit derselben Linie oder mit verschiedenen Linien. Bei der „UV-Be-strahlung“ sind der Einfluß des Lichtstroms und der Bestrahlungsdauer untersucht worden. Zur Messung der Empfindlichkeits-steigerung wurde ein Radiumpräparat und die Normalbeleuchtung so aufge-stellt, daß jedes einzeln vor der UV-Be-strahlung die gleiche Stoßzahl lieferte. Sodann wurde bestrahlt und nach Abschalten der Bestrahlung der zeitliche Abfall von α einmal mit dem Ra-Präparat, ein andermal mit der Normallicht-quelle bestimmt. Bei Bestrahlung mit 7 · 10⁶ Quanten/sec der Linie 2537 Å ergibt sich nach 90 sec. eine Dauerentladung im Zählrohr (keine Zählstöße mehr). Nach Abschalten der Bestrahlung ist α gemessen mit γ = 3130 Å der Normalbeleuchtung beliebig groß (Labilisierung des Zählrohres), es sinkt nach 12 min. auf etwa 2,3 ab und nach weiteren etwa 100 min. langsam auf 1,8. Bei Messung von α mit dem Ra-Präparat erhält man unmittelbar nach Ab-schalten α = 1,6, dieser Wert sinkt im Verlauf von 12 Min. auf α = 1. Daraus schließt der Vortr., daß in den ersten 12 Min. Nachwirkungseffekte an der Kathode wirksam sind, die nicht von der Beleuchtung beeinflusst werden, wäh-rend der restliche Effekt eine wirkliche Steigerung der Photoempfindlichkeit der Kathode darstellt. α = f(t) doppeltlogarithmisch aufgetragen führt zu der Deutung, daß die auf der Kathode gebildeten aktiven Stellen in einer bimole-kularen Reaktion verschwinden. Der Vortragende hofft durch den beschrie-benen Effekt stabile Lichtzählrohre mit erhöhter Empfindlichkeit herstellen zu können.

Aussprache: Riezler, Bonn: Ist die Labilisierung nur durch Nachent-ladungen hervorgerufen oder stellt sie eine hohe Empfindlichkeitssteigerung dar? Vortr.: Es kommen auch Nachentladungen vor. Kiepenheuer, Freiburg-Breisg.: Durch Ausheizen der Zählrohre kann der beschriebene Effekt besei-tigt werden. Vortr.: Bei Mg-Kathoden führt Ausheizen offenbar durch MgO-Bildung gerade zu dem beschriebenen Effekt. Hazel: Göttingen: Das Nicht-funktionieren vieler Zählrohre ist wohl darauf zurückzuführen, daß die UV-Strahlung der einzelnen Entladungen zu der oben beschriebenen „Empfind-

lichkeitssteigerung“ und schließlich zu Dauerentladungen führt. Es ist also jegliche Lichtempfindlichkeit der Kathode dem guten Funktionieren eines Zählrohres abträglich; deshalb sollte man besser Elektronenvervielfacher ver-wenden.

P. MEYER, Göttingen.: *Über eine Methode zur Bestimmung der Energie und der Energieverteilung ionisierender Teilchen.*

Die Messung der Energie ionisierender Teilchen geschieht meist mit Hilfe einer Ionisationskammer oder eines Proportional-Zählrohres mit anschließen-dem Proportionalverstärker. Beide Meßgeräte bedürfen einer Eichung, die häufig so ausgeführt wird, daß man sehr homogene α -Strahlen durch bekannte Folien vorabsorbiert und nur auf dem restlichen Teil ihrer Reichweite — deren zugehörige Energie bekannt ist — im Meßgerät verlaufen läßt. Bei dieser Methode erhält man jedoch wegen der recht erheblichen Reichweitenstreuung nur ungenaue Resultate. Es wäre vorteilhafter die Ionisation auf einem genau bekannten Stück des Anfanges der α -Bahn zu benutzen, da hier die durch das Bahnende bedingte Streuung wegfällt. Zur Durchführung dieses Gedankens macht der Vortr. in die Wand eines Zählrohres einen schmalen Spalt, dessen Breite er meßbar verändern kann. Parallel zur Spaltebene bringt er eine zweite Elektrode an, die eine solche Spannung erhält, daß am Spalt keine Elektronenlinse entsteht. In den so gebildeten Plattenkondensator schießt er senkrecht zur Spalttrichung das α -Bündel; dann werden durch das homo-gene elektrische Feld alle diejenigen vom α -Strahl gebildeten Ladungsträger in das Zählrohr gezogen werden, die über dem Spalt gebildet wurden, die also einem Stück der α -Bahn von der Länge der Spaltbreite zugehören. Durch Variation der Spaltbreite erhält er Eichpunkte bis herunter zu sehr kleinen Teilchenenergien. Da in dieser Anordnung die Zahl der in das Zählrohr ge-langenden Ionen von der Reichweitenschwankung unabhängig ist, schwanken die Einzelausschläge nur noch geringfügig.

Zur Messung der Energieverteilung ionisierender Teilchen verwendet der Vortr. eine Differentialschaltung mit 2 Thyatronen, die sich in der Gittervor-spannung nur sehr wenig unterscheiden. Ihre Anoden liegen an den Enden einer Transformatorwicklung; durch eine Mittelanzapfung wird die Anoden-spannung zugeführt. Die Sekundärseite des Transformators betätigt das Zähl-werk. Auf beide Gitter wird der Impuls vom Ausgang des Proportionalver-stärkers gegeben. Dann spricht das Zählwerk immer dann an, wenn nur das eine Thyatron ohne das zweite gezündet wird, d. h. wenn die Impulsgröße in einem durch die Gitterspannungsdifferenz vorgeschriebenen Intervall liegt. Werden hingegen beide — oder kein — Thyatron gezündet, so wird in der Sekundärseite des Transformators keine Spannung induziert und das Zähl-werk nicht betätigt.

F. G. HOUTERMANS, Göttingen: *Das Alter der Welt.*

Die von Nier gegebenen Isotopenanalysen „gewöhnlichen“ Bleis gestatten eine Extrapolation auf die Zusammensetzung des „natürlichen“ Bleis nicht radiogener Herkunft, unter der Voraussetzung, daß alles Blei, wie schon Nier annimmt, als natürliches Blei aufgefaßt werden kann, das durch radiogenes Blei „primärer“ Eruptivgesteine verunreinigt ist. Primäre Gesteine in die-sem Sinne sind solche, die nicht schon vor der Auskristallisation der Bleimi-neralien Blei oder Uran in wesentlichem Ausmaße verloren haben. Diese Ar-beitshypothese wird gestützt durch die Abhängigkeit des Atomzahlenverhält-nisses β = (Pb²⁰⁷/Pb²⁰⁶) und γ = (Pb²⁰⁸) / (Pb²⁰⁶) von α = (Pb²⁰⁶) / (Pb²⁰⁴) für die von Nier analysierten Proben und die Tatsache, daß sich aus den ge-wonnenen Daten das heutige Th/U-Verhältnis zu 2,8 in guter Übereinstim-mung mit Kewils Mittelwert für granitische Gesteine berechnet. Unter diesen Voraussetzungen muß, wenn w das Alter der Welt, p das Alter der Bleiprobe bedeuten und λ bzw. λ' die Zerfallskonstanten von U I und AeU sind, gelten

$$\frac{\beta - \beta_0}{\alpha - \alpha_0} = \frac{AeD}{RaG} = \frac{1}{139} \frac{e^{-\lambda'w} - e^{-\lambda'p}}{e^{-\lambda w} - e^{-\lambda p}} \quad (1)$$

Das bedeutet, daß in einem (α , β)-Diagramm diejenigen Punkte, die gleich-altrigen Bleimineralien entsprechen, auf Geraden liegen müssen, die sich in einem dem natürlichen Blei entsprechenden Punkte α_0 , β_0 schneiden müssen. Graphisch werden die Werte

$$w = (2,9 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ a}; \alpha_0 = 11,52 \pm 0,60; \beta_0 = 14,06 \pm 0,20$$

$$\text{und } \gamma_0 = 31,6 \pm 0,6$$

ermittelt, was für das natürliche Blei die Isotopenzusammensetzung

Pb	204	206	207	208
%	1,72 ± 0,05	19,81 ± 1,0	24,13 ± 0,43	54,34 ± 0,6

ergibt. Diese Zahlen müssen als vorläufige Werte gelten, erst größeres stati-stisches Material wird eine genauere Berechnung erlauben. Auf einen Blei-glanz der österreichischen Trias und möglicherweise die carbonischen Blei-glanzproben aus Joplin scheint die oben formulierte Arbeitshypothese nicht vollständig zuzutreffen, möglicherweise auch nicht auf einen grönländischen Bleiglanz aus Ivigtut.

¹⁾ Z. Physik 122, 266[1944].

Umgekehrt ergibt (1) eine Möglichkeit zu Altersbestimmungen an inaktiven Bleimineralien, wenn die Werte für w , α , β , als bekannt angenommen werden. Für ein gediegenes Blei aus *Langban* (Schweden) ergibt sich so ein Alter von $(1700 \pm 100) \cdot 10^6$ a. Diese Methode der Altersbestimmung stellt gewissermaßen die Ergänzung einer Altersbestimmung an einer gleichzeitig auskristallisierten Probe eines Uranminerals dar. Bei ersterer wird das vom Zeitpunkt der Weltentstehung bis zur Kristallisation gebildete, bei letzterer das seit der Uranabtrennung nachentstandene Blei zur Zeitbestimmung ausgenutzt.

Das gefundene „Alter der Welt“ ist mit den üblichen aus astrophysikalischen und radioaktiven Daten gewonnenen Abschätzungen in Einklang, steht aber in scharfem Widerspruch zu der an Meteoriten nach der Helium-Methode gewonnenen Altersbestimmung von *Paneth* und Mitarb., die Alter bis zu $7,8 \cdot 10^9$ a ergeben hatte. Das hier bestimmte w gibt das Alter der Welt, d. h. den Entstehungszeitpunkt des terrestrischen Urans, wenn angenommen wird, daß mit der Bildung der Erdkruste keine relative Anreicherung des Urans gegenüber dem Blei stattgefunden hat, oder daß von der Entstehung des Urans bis zur Bildung der festen Erdkruste keine längere Zeit verstrichen ist, in der Uran und Blei etwa in gasförmiger und flüssiger Phase innig vermischt waren. Hat eine solche Urananreicherung stattgefunden, wofür freilich einige Daten über die relative Häufigkeit von Blei gegen Uran in Eisenmeteoriten sowie das bekannte mit der geothermischen Tiefenstufe zusammenhängende Argument sprechen, daß Uran und Thorium in der äußersten Oberfläche der Erde gegenüber dem Gesamtmittel der Erde wesentlich angereichert sind, so gibt w definitionsgemäß den Zeitpunkt dieser „Uranabtrennung“ auch dann, wenn diese Trennung keine vollständige war, also das Alter der festen Erdkruste.

H. MAECKER, Kiel: Experimenteller Nachweis der v. Schmid'schen Kopfwelle in der Optik.

In der Seismik werden seit langer Zeit die Grenzschichtwellen (*Mentrup-Wellen*) zur Messung der Mächtigkeit von Erdschichten benutzt. Zu diesem Zweck wird an einer Stelle der Erdoberfläche eine Sprengung vorgenommen; von der Sprengstelle aus lassen sich zwei charakteristische „Stoß-Strahlen“ verfolgen: einer längs der Erdoberfläche, ein zweiter, der unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Grenze zweier Schichten auftritt, in der Grenzschicht weiterläuft und unter demselben Winkel wieder an die Erdoberfläche reflektiert wird. Als erster hat sich *O. v. Schmidt* Gedanken über derartige Grenzschichtwellen gemacht und mit Hilfe der Schlierenmethode Untersuchungen an der Grenzschicht zweier Flüssigkeiten durchgeführt. Er schichtete über eine NaCl-Lösung (Medium II, $V_{II} = 1600$ m/sec) Xylol (Medium I, $V_I = 1100$ m/sec) und brachte in I in einiger Entfernung oberhalb der Grenzschicht der beiden Flüssigkeiten eine Sprengkapsel an, deren Zündung in I eine Stoßwelle hervorrief, die sich kugelförmig nach allen Seiten mit der Geschwindigkeit V_I ausbreitet. Vom Moment der Berührung der Kugelfront mit der Grenzschicht an entstehen sowohl eine kugelförmige reflektierte Front, als auch eine Front im Medium II, die sich mit $V_{II} = 1600$ m/sec ausbreitet. Zunächst ist der Ansatzpunkt von primärer, reflektierter und „gebrochener“ Front auf der Grenzschicht derselbe. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ansatzpunktes (eigentlich Kreises) nimmt von ∞ im Moment der Berührung stetig ab; unterschreitet sie die Geschwindigkeit V_{II} , so macht sich die gebrochene Front als Kugelfront mit der Geschwindigkeit V_{II} selbständig, ihr Aufsatzpunkt auf der Grenzschicht läuft mit der konstanten Geschwindigkeit V_{II} vor der primären und reflektierten Front weg und erregt im Medium I ähnlich wie ein fliegendes Geschöß eine „Mach'sche Kopfwelle“. Ihre Front bildet mit der Grenzschicht einen Winkel α , der sich nach einer einfachen Rechnung aus $\sin \alpha = V_I/V_{II}$ ermitteln läßt. Dieser Winkel kommt aber auch gerade der Wellennormale zu, die dem Grenzwinkel der Totalreflexion entspricht. Eine derartige v. Schmid'sche Kopfwelle müßte auch durch ein optisches Experiment nachweisbar sein. Sie sollte unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion beobachtet werden, eben sein und wegen der obigen Abhängigkeit des Winkels der Totalreflexion von V_I eine Dispersion zeigen.

Zum optischen Nachweis dieser Welle verwendet der Vortragende ein 90° -Prisma; er erzeugt im Innern dieses Prismas als Lichtquelle das Bild einer Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 207) wobei er die optische Achse der Abbildung unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Prismenbasis richtet. Das direkt reflektierte Bündel deckt er ab, die Ebene „v. Schmid'sche Kopfwelle“ fotografiert er mit auf ∞ eingestellter Kamera und erhält erwartungsgemäß das Hg-Spektrum. Einen weiteren Nachweis führt er, indem er nicht mit auf ∞ gestellter Kamera fotografiert, sondern auf eine im Innern des Prismas gelegene Ebene E einstellt, wodurch er auf der Platte ein Bild der Intensitätsverteilung in E erhält, das den Erwartungen entsprechend ausfällt.

Aussprache: *Cl. Schaefer*, Köln, schlägt vor, die Kopfwelle *Mentrup-v. Schmid'sche Welle* zu nennen. *R.W. Pohl*, Göttingen, macht auf einen Schauer Versuch aufmerksam, der mit Hilfe der *Thomas Young'schen Wellenwanne* (1807) die Demonstration aller derartigen Wellenausbreitungsvorgänge möglich macht und zeigt ein Diapositiv (aus *Pohl: Mechanik*), in dem eine Mach'sche Kopfwelle dargestellt ist. *W. Gerlach*, Bonn: Wie steht es mit der Ebenheit der Prismen? **Vortr.:** Es sind gewöhnliche Glasprismen ohne besonders geschliffene Basis verwendet worden. *Gerlach:* Dann scheint mir nur der Versuch mit dem Spektrum ein eindeutiger Beweis zu sein, da die angegebene Intensitätsverteilung auch durch diffuse Reflexion verursacht sein könnte.

H. KOPFERMANN und D. MEYER, Göttingen: Über den Isotopieverschiebungseffekt im W I-Spektrum.

Das wegen seiner vielen Isotopen recht komplizierte Hyperfeinstrukturspektrum des W I konnte z. T. analysiert werden. Alle beobachteten Linien zeigen ausgeprägte Isotopieverschiebungseffekte, die eindeutig den tiefsten Termen zugeordnet werden konnten. Die beobachtete Isotopieverschiebung im Grundtermmultipllett, die der relativen Ablösearbeit eines 6s-Elektrons für die verschiedenen geraden Isotope (182, 184, 186) entspricht, ergab sich 4mal so klein, wie es auf Grund der Theorie des Isotopieverschiebungseffektes der schweren Elemente zu erwarten war. Es wurde diese Theorie kritisiert und eine Verbesserungsmöglichkeit diskutiert.

Freitag Nachmittag:

H. BARTELS, Hannover: Stoßentladungen in Quecksilberhöchstdrucklampen.

Ziel der Untersuchung war es eine Lichtquelle mit möglichst glattem Kontinuum und hoher Strahlungsdichte herzustellen; der spektrale und zeitliche Verlauf der letzteren sollte gemessen werden. Verwendet wurde eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200, die stationär brannte und nur für kurze Momente überlastet wurde. Zu diesem Zweck war der Lampe parallel ein Kondensator von $1 \mu F$ gelegt, der mit 300 bis 1000 Volt aufgeladen und mit Hilfe eines Thyratrons über die Lampe entladen werden konnte. Zur Spektraluntersuchung im Gebiet 4300 bis 6300 Å wurde die Lampe auf einen horizontalen Spalt und dieser über einen Drehspiegel auf den Spektrographenspalt abgebildet. Das Spektrum zeigte dann von oben nach unten den Zeitverlauf der Intensität. Im ultraroten Gebiet bis 1μ wurde mit Photozelle gearbeitet. Zur Eichung diente ein Kohlebogen, der als Graustrahler (0,77) angesehen wurde; die Intensitätsschwächung erfolgte mit Siebblenden. Zur Beseitigung des Intermittenzeffektes bei der photographischen Photometrie wurde in den Strahlengang des Kohlebogens ein rotierender Sektor gestellt, der ebensovielen Unterbrechungen erzeugte, wie Stoßentladungen für die Aufnahme der Hg-Lampen nötig waren. Die Spektren zeigen eine außerordentlich starke Verbreiterung der Linien und eine Verschiebung der Linienmitte um 40 bis 45 Å. Die spektrale Strahlungsleistung geht von $0,03 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{Å}$ zwischen den Linien auf $28 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{Å}$ in den Linienmitten, zeigt also noch eine ausgesprochene Linienstruktur. Die für Stoßentladungen geringen Werte der spektralen Strahlungsleistung sind gewählt, damit sie noch meßtechnisch erfaßt werden konnten.

R. MANNKOPF und H. PEETZ, Göttingen: Die Akkomodationszeit der Elektronentemperatur in stationären elektrischen Gasentladungen.

Ein thermodynamisches Gleichgewicht in einem Gase hoher Temperatur können wir experimentell nur bis zu den mit Öfen aus festen Körpern erreichbaren Temperaturen herstellen. *J. Langmuir* hat jedoch gezeigt, daß auch in Gasentladungen für einzelne Bestandteile des Gases, z. B. die Gesamtheit der Elektronen, partielle Gleichgewichte existieren können, denen sich Temperaturen zuordnen lassen. Elektronentemperatur und Gastemperatur sind in solchen Fällen verschieden. Den Anregungszuständen kann, wie man weiß, ebenfalls eine Temperatur zugeschrieben werden, die sich mit der Gastemperatur deckt. Für die Ionisation sollte die gleiche Temperatur maßgebend sein. Der Unterschied zwischen der Temperatur der Elektronen und der des übrigen Gases läßt sich auf die Häufigkeit des Energieaustauschs zwischen den beiden Bestandteilen zurückführen, die sich allerdings in den realisierbaren Fällen aus den Elementarvorgängen nur ungenau ermitteln läßt. Umgekehrt kann man jedoch aus der Energieströmung, die in einer Entladung vom Elektronengas zum Molekelgas besteht, auf die Elementarvorgänge schließen, wenn man die Halbwertszeit oder Akkomodationszeit der Elektronentemperatur einführt, d. h. die Zeit nach der bei fehlender Energiezufuhr ein vorhandener Überschuß der Elektronentemperatur sich auf die Hälfte vermindert hat. Alsdann ergibt sich die Differenz zwischen Elektronentemperatur und Gastemperatur als dieser Halbwertszeit proportional, ferner als proportional der Leistung und umgekehrt proportional der Wärmekapazität des Elektronengases. Die Gastemperatur läßt sich meist, die Elektronentemperatur jedoch nur bei sehr niedrigen Drucken und zwar mit der *Langmuir-Sonde* messen. Nur wenn Anregung und Ionisation mit der Elektronentemperatur im Gleichgewicht stehen, kann man, wenn man den Ionisationsgrad aus dem Intensitätsverhältnis J^+/J von Bogen- und Funkenlinien bestimmt, den Gang der Ionisation und damit den der Temperatur mit Hilfe des Druckes ermitteln. In dem Ausdruck für die Elektronentemperatur erscheint dann die Wärmekapazität der Elektronen als gegeben durch den Ionisationsgrad. Man gewinnt so eine Beziehung zwischen Elektronentemperatur T_e und Ionisationsgrad, x , die sich experimentell prüfen läßt. Dabei wird aus der Schar der T_e - x -Kurven — die sich nur durch den Parameter T_e/x_0 , das Verhältnis von Akkomodationszeit und Ionisationsgrad bei Normaldruck unterscheiden — durch das Experiment ein Parameter ausgesondert, aus dem sich, da x_0 anderweitig bekannt, T_e ermitteln läßt. Die Messungen wurden an einem Eisenlichtbogen bei Drucken zwischen 25 und 760 mm Hg vorgenommen. Zur Aufnahmen der Spektren diente ein Quarzspektrograph größerer Brennweite, der Intensitätsverlauf der Linien wurde als Funktion des Druckes photometriert. Eine Anzahl von Linienpaaren bekannter Termzuordnung wurde mit wesentlich gleichem Ergebnis benutzt. Überraschenderweise blieb die erwartete starke

Zunahme des Intensitätsverhältnisses $J+/J$ zunächst aus. Erst genaue Photometrierung ergab als Lösung die Überlagerung des erwarteten durch einen anderen Effekt. Das Intensitätsverhältnis fällt infolge Abnahme der Gastemperatur zunächst langsam ab, bis bei etwa 150 mm Hg die Zunahme infolge Anstiegs der Elektronentemperatur einsetzt. Vergleich der gemessenen mit den berechneten Werten, ergibt einen Parameterwert von $1 \cdot 10^{-7}$ und damit, wenn der Ionisationsgrad nach früheren Bestimmungen zu $3 \cdot 10^{-3}$ angenommen wird, eine Akkomodationszeit von $3 \cdot 10^{-10}$ sec.

Mit Schätzungen aus der Ausbeute an ionisierenden Stößen stimmt das der Größenordnung nach überein. Die Übereinstimmung im Verlauf der Kurven spricht zugleich für die Vermutung, daß bei verschiedener Elektronen- und Gastemperatur die Elektronentemperatur für den Ionisationsgrad maßgebend ist.

N. F. MOTT, Bristol: Oxydschichten auf Metallen.

Viele Metalle bilden mit dem Luftsauerstoff eine Oxydschicht. Ist diese Schicht dicker als eine Molekel, so muß eine Wanderung des einen Partners durch das Oxyd hindurch eintreten und man nimmt heute allgemein an, daß dies das Metall ist. Das Metall muß gewissermaßen im Oxyd löslich sein; es wird also im Metall eine Konzentration c an Metallionen vorliegen. An der Oberfläche, wo dauernde Verbindung des Metalls mit dem Sauerstoff stattfindet, ist $c = 0$; demnach herrscht in der Schicht ein Konzentrationsgradient c/x (x = Schichtdicke) der einen Diffusionsstrom $D \cdot c/x$ zur Folge hat und dieser führt seinerseits zu einem zeitlichen Wachstum dx/dt der Schicht. Durch Integration der Differentialgleichung $dx/dt = k/x$ folgt sofort das experimentell gut bestätigte Wachstumsgesetz $x^2 = kt$. Bei genügend tiefen Temperaturen treten jedoch erhebliche Abweichungen vom parabolischen Wachstumsgesetz (W. G.) auf, die Schichtdicke strebt einem Sättigungswert zu, der für Al bei Zimmertemperatur etwa 100 Å beträgt.

Zur Deutung dieses Befundes machte C. Wagner die Annahme, daß Metallionen und Elektronen getrennt durch das Oxydgitter diffundieren können.

Diese Annahme führt bei der elektrolytischen Oxydbildung (Elektrolytkondensatoren) zu der einfachen Deutung des experimentellen Befundes (Günther-Schulze u. Belz), daß mit wachsender Spannung eine wachsende Grenzdicke der Schicht erreicht wird. Zur Überführung eines Metallions aus dem Metall auf eine Zwischengitterstelle sei eine Energie U nötig. Dann ist die Wahrscheinlichkeit für diese Überführung $W = \text{const.} \cdot e^{-U/RT}$. Bei angelegtem äußerem Feld vergrößert sich diese Wahrscheinlichkeit auf $W = \text{const.} \cdot e^{-(U-eaF)/RT}$ (F = Feldstärke in der Schicht, a = Gitterabstand des Oxydgitters), sie wird mit wachsender Schichtdicke wegen zunehmender Verkleinerung von F immer kleiner, bis schließlich bei einer von der Temperatur abhängigen Schichtdicke das Wachstum unmeßbar klein wird, d. h. daß dann thermisch ein Überschreiten der Schwellenenergie ($U-eaF$) nicht mehr möglich ist. Man sieht leicht ein, daß, je größer die äußere Spannung, desto größer diese Grenzschichtdicke sein muß.

Auch der Fall der Oxydation in Luft läßt sich mit der Wagnerschen Annahme beschreiben. Die Sauerstoffatome werden auf der Oberfläche des Oxyds absorbiert. Leitungselektronen des Metalls treten durch das tiefste nichtbesetzte Leitfähigkeitsband thermisch aus und bilden mit den Al-Atomen negative O-Ionen, sodaß eine Doppelschicht (Metall/Adsorbierte Ionen) entsteht, die im Oxyd ein Feld erzeugt, unter dessen Einwirkung wie bei der elektrolytischen Oxydation eine Ionenwanderung und damit ein Schichtwachstum eintritt. Um diese genaue Analogie real erscheinen zu lassen, müßte allerdings bekannt sein, ob die Struktur der Oxydschicht in beiden Fällen dieselbe ist. Eine weitere offene Frage ist die nach der Abhängigkeit der Sättigungsdicke von der Temperatur, und nach der kritischen Temperatur, von der ab das parabolische W. G. gilt. Beide Fragen müßten erst einmal experimentell untersucht werden, ehe eine Verfeinerung des beschriebenen Modells gerechtfertigt erscheint.

Aussprache: Masing, Göttingen: In der Literatur finden sich Angaben über die kritische Temperatur. **Vortr.:** Über 600° scheint das parabolische W. G. zu gelten. **Masing:** Gibt es eine Theorie für das logarithmische W. G.? **Vortr.:** Nein. **Masing:** Ist es sicher, daß das logarithmische W. G. für tiefe, das parabolische für hohe Temperatur gilt, oder, daß für dünne Schichten das logarithmische, für dicke das parabolische gilt? **Vortr.:** Nein. **Kehler, Berlin:** Hass und Kehler haben elektronenoptische Untersuchungen an Al-Schichten gemacht und Strukturänderungen festgestellt. **Vortr.:** Strukturänderungen sind eine komplizierte Sache. Wenn man bei Zn oder Cu die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, findet man mit wachsender Temperatur erst Anstieg, dann Abfall und wieder Anstieg. Ist das eine Strukturänderung?

H. KÖNIG, Göttingen: Ändert sich die Gitterkonstante an sehr kleinen Teilchen?

Der Abstand der Ionen eines Salzes mit Steinsalzgitter (Koordinationszahl 6) ist in der freien Molekel, wie aus Elektronenbeugungsaufnahmen am Dampf festgestellt wurde, rund 10% kleiner als im festen Kristall. Bei Salzen vom Cäsiumchloridtyp (Koordinationszahl 8) beträgt dieser Unterschied etwa 14%. Nach Lennard-Jones ist an der Oberfläche eines Kristalls oder bei sehr kleinen Teilchen bei heteropolaren Gittern eine Kontraktion, bei homopolaren eine Dilatation zu erwarten. Im Gegensatz zu dieser Auffassung erhalten Finch und Fordham bei einer Reihe von Alkalihalogeniden aus Elektronen-

beugungsaufnahmen an Aufdampfschichten Gitterkonstanten, die im Mittel 0,6% größer sind als die röntgenographisch ermittelten Werte. **Riedmiller** erhält an Aufdampfschichten von Nickel, Silber und Gold mit Elektronenbeugung eine um 1,2%, 1% und 0,8%, **Cosslett** an aufgedampften Indiumschichten eine um 0,6% zu hohe Gitterkonstante, während **Boochs** an einigen Alkalihalogenidaufdampfschichten den richtigen Wert findet. Eigene Elektronenbeugungsuntersuchungen an Aufdampfschichten von Germanium, Silicium, Eisen und Chrom führen zu sehr kleinen Gitterbausteinen, die beim Diamantgitter aus einzelnen Tetraedern, beim kubisch-raumzentrierten Gitter aus einzelnen Elementarzellen bestehen. Vermessung dieser Bausteine nach der Methode von **Debye** und **Ehrenfest** mit der Doppelblendenmethode von **Riedmiller** (NaCl als Vergleichssubstanz) führt zu Abständen, die auf $\pm 1\%$ mit den normalen Gitterabständen übereinstimmen. Auch auf eine Reihe von normalen Aufdampfschichten (Ag, Au, Cu, Fe, ZnO, CuO, KBr, LiF) wird die Doppelblendenmethode von **Riedmiller** mit NaCl als Vergleichssubstanz angewandt: Die Übereinstimmung mit der normalen Gitterkonstante ist bei diesen Substanzen auf $\pm 1\%$ genau. Die Diskrepanz zu den oben erwähnten Arbeiten ergibt sich bereits aus der Arbeit von **Riedmiller**, der Blattgold als Eichsubstanz benutzt und feststellt, daß sich die Gitterkonstanten verschiedener Blattgoldproben bis zu 0,6% unterscheiden. Da **Boochs** mit einer Goldaufdampfschicht als Eichnormale richtige Werte der Gitterkonstanten erhält und **Finch** und **Fordham**, sowie **Cosslett** Blattgold als Eichsubstanz benutzen, war naheliegend, daß die für Blattgold zugrundegelegte Gitterkonstante des reinen Goldes zu hoch eingesetzt war. Eine röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstante von „Blattgold echt“ von Kahlbaum liefert eine kleinere Gitterkonstante als Gold, während die chemische Analyse dieses Blattgoldes 5% Cu und 3–5% Ag ergibt, was in Einklang ist mit der in technischen Büchern beschriebenen Zusammensetzung verschiedener Blattgoldsorten. Damit steht eindeutig fest, daß Blattgold als Eichmaßstab zur Gitterkonstantenbestimmung ungeeignet ist. Die Gitterabstände in normalen Aufdampfschichten stimmen auf $\pm 0,1\%$ mit den Abständen im Gitter überein; sind die Teilchen von der Größenordnung der Molekeln, so ist diese Übereinstimmung nur auf $\pm 1\%$ genau.

E. MOLLWO, Göttingen: Zur Dichte aufgedampfter Salzschichten.

Nach Untersuchungen im Elektronenmikroskop und mit Elektronenbeugung bestehen Aufdampfschichten aus vielen regellos mehr oder weniger dicht gepackten Kristalliten. Die Fragestellung lautete: Wie groß ist die mittlere Dichte einer aufgedampften Salzschicht?

Die Messung der beiden die Dichte bestimmenden Größen, Masse und Volumen, sowie die Herstellung der Schicht mußten im Vakuum vorgenommen werden, da Gase und Dämpfe sehr stark adsorbiert werden und das Resultat verfälschen. Durch diese Forderung wurde die Versuchsanordnung bestimmt. Als Waage zur Messung der Schichtmasse diente ein hochempfindliches Drehspulzeigergalvanometer, an dessen Drehspule als Waagebalken ein dünner Quarzbalken befestigt war. Die Kompensation auf eine Nullstellung erfolgte grob durch Gewichte, fein durch einen genau meßbaren Strom. Wichtig war die Beseitigung elektrostatischer Aufladung verschiedener Teile der Anordnung. Sie geschah durch Erdung einer aufgedampften Aluminiumschicht. Die Meßgrenze lag bei etwa 10^{-6} g, der Meßbereich betrug etwa 10^{-3} g.

Die Dickenmessung geschah mit Hilfe einer schon früher näher beschriebenen Interferenzanordnung¹⁾. Bei ihr erscheinen die Kurven gleicher Dicke auf einer keilförmig aufgedampften Salzschicht bei monochromatischer Beleuchtung als scharfe aus beliebiger Richtung beobachtbare Linien. Die zunächst mit Hilfe der Interferenzen gemessene optische Schichtdicke ($d\sqrt{n^2-1}$) enthält die noch unbekannte Brechzahl der Schicht.

Man findet experimentell, abgesehen vom Bereich sehr kleiner Dicken ($d\sqrt{n^2-1} < 0,2 \mu$), strenge Proportionalität zwischen Massezunahme und optischer Dickenzunahme (gemessen bis $d\sqrt{n^2-1} = 3 \mu$). Wendet man den nach **Lorentz-Lorenz** bestehenden allgemeinen Zusammenhang zwischen Brechzahl und Dichte an, so kann man die unbekannte Brechzahl der Schicht eliminieren und sowohl Dichte ρ als auch Brechzahl n angeben. Man findet für LiF:

Einkristall	Aufdampfschicht
$\rho = 2,60 \text{ gr/cm}^3$	$\rho = 2,04 \text{ gr/cm}^3$
$n = 1,40$	$n = 1,30$

Die untersuchten Schichten wurden bei Drucken unter 10^{-4} Torr aufgedampft. Bei höheren Drucken hergestellte Schichten zeigen wesentlich stärkere Dichteveränderungen. Außerdem findet man dann eine offenbar durch die Struktur der Schicht bewirkte Doppelbrechung beim Aufdampfen eines isotropen Materials. Sie kann durch die Lage der Interferenzstreifen, im polarisierten Licht sowie zwischen gekreuzten Nicols, nachgewiesen werden.

Sonnabend Vormittag:

Geschäftssitzung: Beratung über die Satzungen und verwandte Fragen sowie Vorstandswahl.

H. JENSEN, Hannover und **F. G. HOUTERMANS, Göttingen:** Zur thermischen Dissoziation des Strahlungshohlraumes.

Bei jeder Temperatur tritt im strahlungserfüllten Hohlraum Paarbildung und damit bei Gleichgewicht eine gewisse Konzentration von Elektronen und

¹⁾ E. Mollwo, Z. f. Physik 120, 618 [1943].

Positronen auf; so daß man niemals von einem materiefreien Hohlraum sprechen kann. Bei der Temperatur $T = 0^\circ$ sind alle Elektronenzustände unterhalb mc^2 vollständig besetzt. Bei höheren Temperaturen besteht eine aus der Fermi-Statistik erchenbare Wahrscheinlichkeit ein Elektron oberhalb mc^2 zu finden und damit gleichzeitig ein Positron. Man kann nun leicht die Paardichte in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen und findet, daß bei $kT/mc^2 = 137$, entsprechend einer Temperatur von $T = 7 \cdot 10^{11}^\circ K$, in einer Kugel von der Größe des Elektronenradius je 1 Elektron und 1 Positron sein müßte, d. h. daß bei dieser Temperatur der Hohlraum dicht gepackt wäre, wodurch sich eine obere Grenze für die Temperatur ergäbe. In der Rechnung sind zwar die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen, ihre räumliche Ausdehnung und die Relativitätskorrektur nicht berücksichtigt, doch kann man leicht abschätzen, daß auch diese Korrekturen nicht grundsätzlich das gewonnene Resultat verändern können. Einen Ausweg aus dem Dilemma dürfte erst die Berücksichtigung der kleinsten Länge, also eine noch nicht vorhandene Theorie der Elementarteilchen bringen.

Aussprache: von Weizsäcker, Göttingen: Bei so vielen Paaren erhöht man die spezifische Wärme des Vakuums, also wird bei Energiezufuhr die Temperatur nur noch wenig erhöht. **Vortr.:** Das spielt keine wesentliche Rolle, denn der Energieinhalt in den Paaren und der der Strahlung sind etwa gleich groß. **Hazel,** Göttingen: Wie steht es mit der Bildung von Mesonen und Protonen? **Vortr.:** Diese spielt noch keine wesentliche Rolle.

M. von LAUE, Göttingen: Zur Veranschaulichung der Supraleitungstheorie.

Nach London erfährt ein Supraleiter zwar von Ohm'schen Strömen, nicht aber von den Supraströmen eine Kraft. Es wird gezeigt, daß dies eine notwendige Konsequenz der London'schen Grundannahmen ist. Nach den London'schen Gleichungen übt die Materie in ihrem Innern keine Kräfte auf die Träger der Supraleitung aus, erfährt also auch keine Kraft von ihnen. An der Oberfläche hingegen werden Kräfte zwischen Träger und Materie übertragen. Es wird diskutiert, wie sich diese Verhältnisse ändern, wenn das Volumen kleiner wird, wobei sich die Oberfläche relativ weniger verkleinert.

MICHELIS, Eindhoven: Einfluß der Wechselwirkung der Elektronen auf die Deformation der Elektronenbahnen.

E. JUSTI, Braunschweig: Supraleitung und periodisches System.

Über dieses Thema erscheint in Kürze ein Aufsatz in dieser Zeitschrift.

W. HEISENBERG, Göttingen: Zur Elektronentheorie der Supraleitung

Zur Deutung der Supraleitung auf Grund der Quantentheorie der Elektronen sind im Laufe der Jahre verschiedene Gedanken vorgeschlagen und wieder verworfen worden. Kronig hat die Annahme versucht, die Elektronen seien in der supraleitenden Phase in einem Gitter geordnet. Ein solches bewegtes Gitter dürfte in der Tat keinen Widerstand im Metall erfahren, da die Wechselwirkung mit dem Ionengitter nur bewirken könnte, daß einzelne Elektronen aus dem Elektronengitter herausgeschlagen werden; die Lücken müßten sich nach einiger Zeit wieder schließen, Impulsänderungen des ganzen Gitters wären beliebig unwahrscheinlich. Kronig hat diesen Gedanken jedoch später wieder aufgegeben, da ein Gitter sämtlicher Leitungselektronen, das dem Ionengitter dann wohl ähnlich wäre, bei der Bewegung im Metall unüberwindliche Potentialwälle zu durchlaufen hätte; denn alle Elektronen müßten gleichzeitig von einem Ion zum Nachbarn übergehen. Kronig hat dann angenommen, es könnte sich nur um geordnete Ketten von Elektronen handeln. Von Bloch, Peierls und anderen wurde etwa um die gleiche Zeit (1932) im Leipziger Seminar der Gedanke erörtert, der tiefste Zustand der Elektronen im Metall könnte ein Zustand mit Strom sein. Im Supraleiter würden dann im allgemeinen stets ungeordnete geschlossene Stromfäden existieren, die sich unter dem Einfluß äußerer Felder ordnen können, ähnlich wie es im Ferromagnetismus ungeordnete Bezirke spontaner Magnetisierung (Weiss'sche Bereiche) gibt. Aber es hat sich kein Modell angeben lassen, bei dem der tiefste Zustand der Elektronen wirklich einen Strom besitzt. Schließlich haben London und Welker die Ähnlichkeit von Supraleitung und Diamagnetismus hervorgehoben.

Gegenüber diesen Versuchen muß zunächst darauf hingewiesen werden, daß an der Supraleitung wohl nur eine ganz kleine Anzahl von Elektronen beteiligt sein kann. Denn bei den sehr tiefen Temperaturen, bei denen die Supraleitung sich ausbildet, beteiligen sich nur noch die wenigen Elektronen an allen Vorgängen, deren Energie dicht bei der Grenzenergie der Fermi-Verteilung liegt, also die Teilchen an der Oberfläche der Kugel im Impulsraum, die mit Elektronen besetzt ist. Diese wenigen Elektronen allerdings werden durch ihre gegenseitige elektrostatische Abstößung empfindlich beeinflusst, sie können also vielleicht durch ihre Wechselwirkung geordnet werden. Ferner besitzen diese Elektronen alle die gleiche absolute, von Null verschiedene Geschwindigkeit, die durch die Grenzenergie der Fermi-Verteilung bestimmt ist; wenn sie sich zu einem Gitter zusammenordnen, so kann also auch dieses Gitter im ganzen die genannte Geschwindigkeit besitzen, ohne daß dazu eine neue kinetische Energie der Elektronen nötig wäre. Die Vorstellung, daß diese wenigen Elektronen der Grenzenergie sich zu einem Gitter ordnen, paßt also zu der Annahme spontan gebildeter ungeordneter Stromfäden und ist auch nicht dem Kronig'schen Einwand ausgesetzt, daß das bewegte Gitter unüberwindliche Potentialschwellen zu durchlaufen hätte.

Denn die Elektronen dieses weitmaschigen Gitters (der Gitterabstand mag 10 oder mehr Atomabstände betragen) können anschaulich nur als große Wellenpakete vorgestellt werden, die selbst schon über viele Ionen ausgebreitet sind, also keine Potentialberge mehr zu überwinden haben.

Eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse zeigt, daß zur Ordnung der Elektronen im Gitter eine (durch die Lokalisierung bedingte) kinetische Energie nötig ist, die dem Quadrat der Dichte dieser wenigen Elektronen proportional ist, und daß gleichzeitig eine Coulombsche Energie gewonnen werden kann, die sich von der oben genannten kinetischen Energie noch durch einen Faktor unterscheidet, der bei abnehmender Dichte wie der Logarithmus der reziproken Dichte zunimmt. Wenn diese Abschätzung hinreichend genau ist, so muß also bei tiefen Temperaturen eine Ordnung der Grenzelektronen eintreten. Die Rechnung zeigt, daß die Temperatur, bei der die geordnete Phase die stabilere wird, exponentiell von der Geschwindigkeit der Elektronen an der Grenze der Fermi-Verteilung abhängt:

$$T \sim T_0 e^{-z} \frac{\hbar v}{e^2},$$

wobei kT_0 von der Größenordnung der Grenzenergie und z eine reine Zahl ist, die nach der groben Abschätzung einen Wert der Ordnung 10 haben mag. Bei der Größe dieser Zahl spielt der Umstand eine Rolle, daß eine Coulombenergie nur bei der gegenseitigen Ordnung von Elektronen verschiedener Spinrichtung gewonnen werden kann, während die Elektronen, gleicher Spinrichtung sich schon wegen des Pauli-Prinzips nicht mehr nahe kommen können. Dieser letzte Umstand hat also zur Folge, daß ferromagnetische Stoffe nicht supraleitend werden sollten. Sonst müßten aber alle Metalle bei hinreichend tiefen Temperaturen spontan Stromfäden bilden, die dann zu Erscheinungen führen, wie sie durch die Londonschen Gleichungen dargestellt werden. Die beschriebene Deutung der Supraleitung führt also zu der Vermutung, daß alle Metalle mit Ausnahme der Ferromagnetika supraleitend werden können, wobei die Sprungpunkte verschiedener Stoffe ganz verschieden, eventuell um mehrere Zehnerpotenzen auseinanderliegen können. Tatsächlich sind Sprungpunkte von $0,3^\circ$ (Hf) und 20° (NbN) bekannt. Der Meissner-Ochsenfeld-Effekt wäre bei dieser Deutung eine Folge des 2. Hauptsatzes und nicht ein Zeichen für eine enge Verknüpfung von Supraleitung und Diamagnetismus.

Sonntag Vormittag:

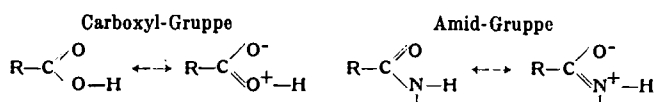
G. W. OETJEN, Göttingen: Optische Untersuchungen an elektrolytischen Lösungen.

Es wurden spektrale Absorptionsmessungen an wässrigen Lösungen von Neodym-Salzen durchgeführt, mit dem Ziel, Aufschluß über die Struktur der Lösungen zu gewinnen. Lösungen von Salzen der Seltenen Erden sind besonders günstige Versuchsobjekte, da ihre charakteristische Absorption im freien ungestörten Ion streng verboten wäre. Sie wird erst erzwungen durch den unsymmetrischen Anteil des von den umgebenen Anionen und Lösungsmittelmolekeln erzeugten elektrischen Störfeldes. Jede Änderung der Absorptionsstärke (gemessen durch die Oszillatorenstärke f) einer Absorptionsbande muß also zurückgeführt werden auf eine Änderung der Struktur aller oder eines Teils der Seltenen-Erdionen. In unserem Fall sollte die Änderung der Struktur in der Umgebung der Neodym-Ionen studiert werden, die bei Änderung der Konzentration eintritt. Es wurde bei großer Dispersion (5 \AA/mm) mit der spektralen Spaltbreite von etwa 2 \AA/mm photoelektrisch gemessen. Durch besonders sorgfältige Lagerung der Küvetten, Konstanthalten der Lampenspannung auf 0,3 Promille, Aussuchen einer extrem konstanten Photozelle und Verwendung eines Zweiröhren-Kompensationsselektrometers wurde die Messung der Photoströme von 10^{-12} Amp. auf 2 Promille genau; die Bestimmung der f -Werte war bis auf weniger als $\pm 1\%$ genau.

Die Oszillatorenstärke ist nicht konstant, zeigt aber auch keineswegs einen zunächst wohl zu erwartenden, monotonen Gang mit der Konzentration, sondern wechselt mehrfach zwischen maximalen und minimalen Werten hin und her. Das bedeutet einen mehrfach wiederholten Wechsel in der Umgebungsstruktur mindestens eines Teils der Ionen, der bereits bei Konzentrationsänderungen von oft nur 10–20% auftritt. Diesem, an allen untersuchten Salzen bei praktisch denselben Konzentrationen beobachteten und oberhalb von etwa 0,6 molar besonders deutlichen Effekt überlagert sich bei den beiden untersuchten Nitraten ein für sie charakteristischer Effekt, der in einem steilen Anstieg der f -Werte oberhalb von 0,1 mol besteht. Die Deutung dieses Effektes ist folgende: Nach S. Freele haben in Europium-Nitrat-Lösungen die Europium-Ionen nahe der Sättigung und bei starker Verdünnung jeweils alle Ionen dieselbe, durch eine scharfe Symmetrie (also nicht statistisch diffuse) gekennzeichnete Umgebung. In den beiden genannten Grenzfällen der Konzentration ist diese Symmetrie sehr verschieden. Bei Zwischenkonzentrationen existieren Ionen mit der einen oder der anderen Umgebung nebeneinander. Das muß auch für das Neodym-Salz gelten. Hier erzeugt aber nach obiger Kurve die „Sättigungsumgebung“ einen hohen, die „Verdünnungsumgebung“ einen niedrigen f -Wert. Der gemessene Anstieg zeigt das konzentrationsabhängige Mischungsverhältnis der beiden Formen. Ohne weiteres experimentelles Material erscheinen detaillierte Modellvorstellungen über Aufbau und Umbau der optisch wirksamen Neodym-Umgebung noch verfrüht.

K. WIRTZ, Göttingen: Wasserstoffbindung, Resonanz und Molekelverteilung.

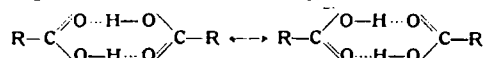
Molekeln mit Carboxyl- und Amid-Gruppen gehen untereinander besonders feste Wasserstoffbindungen ein. Das bekannteste Beispiel sind die Doppelmolekeln der Carbonsäuren. Wie bei allen Wasserstoffbindungen besteht auch hier der Hauptteil der Bindungsenergie aus elektrostatischer Anziehung der gegenüberliegenden Dipole. Außerdem muß man jedoch einen bisher unbekannten, nicht elektrostatischen Anteil annehmen, um die beobachteten Energien dieser Wasserstoffbindungen zu verstehen. Er hängt mit den besonderen Bindungsverhältnissen innerhalb der Carboxyl- und Amid-Gruppe zusammen. Dort besteht echte Resonanz der π -Elektronen der C-, O-, und N-Atome, entsprechend folgenden kanonischen Valenzstrukturen:



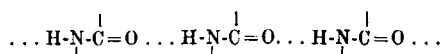
Diese Resonanz wurde nach dem Verfahren von Hund, Mulliken und Hückel untersucht, welches auf den Fall erweitert wurde, daß die π -Eigenfunktionen auch anderen als C-Atomen angehören. Die berechneten Resonanzenergiegewinne stimmen befriedigend mit den empirischen (Pauling) überein.

Die Resonanz ist in der undissoziierten isolierten Gruppe wegen der Ungleichheit der beiden kanonischen Valenzschemata am unvollkommensten. Sie ist günstiger, wenn die Molekel eine Wasserstoffbindung eingeht, da dann die Struktur „symmetrisiert“ wird, denn das saure Proton wird vom zugehörigen O etwas entfernt, dem anderen O dafür ein H genähert. Am vollkommensten ist die Resonanz im Carboxylium; dort ist der Resonanzenergiegewinn am größten, wodurch wenigstens z. T. der saure Charakter erklärt wird.

Die Festigkeit der H-Bindung rührt nach dieser Vorstellung also z. T. davon her, daß die „innere“ Resonanz bei Eingehen der H-Bindung verbessert wird. Die Verfestigung rührt jedoch nicht davon her, daß die π -Elektronen in einer Resonanz „um den Ring der Doppelmolekel herum“ teilnehmen, etwa (in Analogie zur Resonanz im Benzolring) nach dem Schema:



Die Verfestigung infolge „Symmetrisierung“ ist nicht nur bei Ringschlüssen, sondern auch in „Kettensystemen“ von H-Bindungen möglich; z. B. nach dem Schema:



Störungen infolge der offenen Enden sind bei genügender Länge vernachlässigbar. Solche Systeme von H-Bindungen treten wahrscheinlich bei der Faltung der Polypeptide in den Proteinen auf, und würden erklären, daß Faltungen, die zu solchen möglichst langen Systemen führen, besonders günstig sind. Von Protein-Strukturmodellen sollte man danach verlangen, daß sie derartige Systeme enthalten.

Es ist gelegentlich die Frage diskutiert worden, ob auch Energieleitungseffekte, wie sie in den Nucleoproteiden beobachtet werden, mit diesen Systemen von H-Bindungen zusammenhängen, etwa indem π -Elektronen über die Amid-Gruppen und Wasserstoffbindungen wandern, so wie es bei Molekeln mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen möglich und bekannt ist. Dies kann nach der Theorie nicht sein. Die π -Elektronen sind nur innerhalb der Gruppe verschiebbar. Zwischen den Gruppen können unter Einwirkung eines elektrischen Feldes jedoch (Huggins) sehr leicht die Protonen der H-Bindung verschoben werden. Man kann zeigen, daß infolgedessen unter Zusammenwirken von innermolekularen π -Elektronen und „zwischenmolekularen“ Protonen eine Ionisation, z. B. infolge eines „Treffers“, über eine ganze Reihe solcher Gruppen fortgeleitet werden kann.

C. von WEIZSÄCKER, Göttingen: Zur statistischen Theorie der Turbulenz.

Die ausgebildete turbulente Strömung wird nach statistischen Methoden untersucht. Der Energieverlust der mittleren Strömung wird nach den bekannten Formeln beschrieben, wobei für alle die Konstanten der inneren Reibung der turbulente Austausch eingesetzt wird. Dieser ist bestimmt durch die Anregungsstärke der größten Turbulenzelemente (Turbulenz erster Stufe). Der Energieverlust der Turbulenz erster Stufe an die Turbulenz zweiter Stufe wird genau so berechnet usw. Die Bedingung, daß alle diese Energieverluste gleich groß sind, da es derselbe Energiestrom ist, der die Turbulenz in allen Stufen durchsetzt, führt zu einer Festlegung der Turbulenzstärke. Es ergibt sich, daß der Mittelwert des Betrages der Relativgeschwindigkeit zweier Punkte in einer isotropen Turbulenz proportional ist zur dritten Wurzel aus dem Abstand dieser Punkte. Dasselbe Gesetz läßt sich auch in der Form ausdrücken, daß bei einer Fourier-Analyse der turbulenten Strömung der Energiebetrag, welcher auf Wellenzahlen zwischen k und $k+dk$ entfällt, proportional zu $k^{-5/3}$ ist. Heisenberg hat gezeigt, daß dieses für große Reynolds-Zahl gültige Gesetz für die kleinsten Turbulenzelemente zu ergänzen ist durch eine zu k^{-7} proportionale Energiedichte. Ein Spektralgesetz, welches zwischen beiden Formeln interpoliert, wurde von Heisenberg angegeben und in befriedigender Übereinstimmung mit den vorliegenden Erfahrungen über isotrope Turbulenz in Windkanälen gefunden. Nach Fertigstellung der Arbeit kam es zur Kenntnis der Verfasser, daß gleichartige Untersuchungen schon 1941 von Kolmogoroff und 1945 von Onsager und von Prandtl gemacht worden sind.

H. STUART, Hannover: Verdampfung, Kondensation Sättigung und krit. Punkt im Modellversuch (Film). — (W) (VB 3)

Chemisches Kolloquium in Marburg am 24. Juli 1946

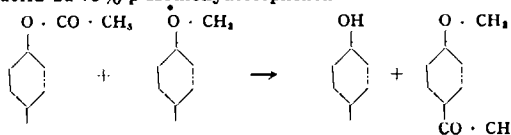
Prof. Dr. H. MEERWEIN, Marburg: Die Fries'sche Verschiebung als Beispiel kationischer Austauschreaktionen

Die Umlagerung der Arylester organischer Säuren in o- und p-Phenolketone die nach ihrem ersten Bearbeiter als Fries'sche Verschiebung bezeichnet wird, wurde ursprünglich mit ZnCl_2 , später meist mit Hilfe von AlCl_3 durchgeführt. Vortr. hat für seine mit D. Kästner¹⁾ ausgeführten Versuche das Borfluorid als Umlagerungsmittel verwandt. Es besitzt gegenüber dem Aluminiumchlorid die folgenden Vorzüge:

1. Die Borfluorid-Verbindungen der Acylphenole und der aus ihnen durch Umlagerung entstehenden Phenolketone sind vorzüglich kristallisierende und daher wohldefinierte Substanzen. Sie lösen sich leicht in einer Reihe organischer Lösungsmittel, so daß die Umlagerungsreaktion im homogenen Medium kinetisch untersucht werden kann.
2. Die Phenolester und Phenoläther die durch das Aluminiumchlorid sofort verseift werden, werden durch Borfluorid, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht angegriffen.
3. Die Phenole setzen sich unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen nicht mit dem Borfluorid unter Fluorwasserstoff-Abspaltung um.
4. Wanderungen oder Abspaltungen von Alkyl-Gruppen im Benzolkern treten, im Gegensatz zu den mit Aluminiumchlorid durchgeführten Umlagerungen, bei der Verwendung von Borfluorid nicht ein.

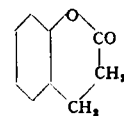
Bei der Verwendung von Borfluorid als Umlagerungskatalysator ließ sich zeigen, daß die Wanderung des Acylrestes in den Phenolestern nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular erfolgen kann.

Ein Gemisch von Phenylacetat und Anisol lieferte bei der Behandlung mit Borfluorid zu 75% p-Methoxyacetophenon



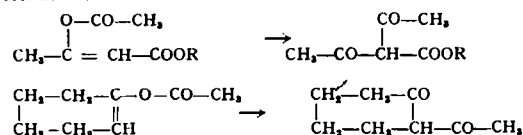
Ebenso leicht reagiert Veratrol unter Bildung von 3,4-Dimethoxyacetophenon. Dagegen ließ sich Dihydrocumarin,

¹⁾ Diss. Marburg 1937.



das man als intramolekularen Acylester betrachten kann und welches vor den übrigen Acylestern den Vorzug besitzt, daß bei ihm keine störende Umesterung eintreten kann, mit Phenylacetat-Borfluorid nicht im Kern acetylieren. Daraus wird geschlossen, daß entgegen der Ansicht von K. Rosenmund und W. Schnurr²⁾ und in Übereinstimmung mit der Ansicht von v. Auwers und Mauß³⁾ die Fries'sche Verschiebung eine wahre intramolekulare und nicht eine intermolekulare Umlagerungsreaktion darstellt.

Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache, daß auch die Enolester bei der Behandlung mit Borfluorid eine gleichartige Umlagerung erfahren wie die Phenolester z. B.:



Der erste Schritt der Fries'schen Verschiebung besteht in der Bildung von Komplexverbindungen der Phenolester mit zur Umlagerung verwandtem Metall- oder Nichtmetall-Haloid. Alle Faktoren die diese Komplexbildung stören, beeinträchtigen auch die Umlagerung. Die von Rosenmund und Schnurr⁴⁾ aufgestellte Reihenfolge der Wanderungsichtigkeit der Acyl-Gruppen:

$\text{CO} \cdot \text{CH}_3 > \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} > \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, entspricht der Reihenfolge der Beständigkeit der BF_3 -Verbindungen der zugrunde liegenden Säuren⁵⁾.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 460, 76 [1928].

²⁾ Ebenda 464, 295 [1928].

³⁾ Ebenda 460, 61 [1928].

⁴⁾ H. Meerwein u. W. Pannwitz, J. prakt. Chem. (2) 141, 123 [1934].