

wird. (Zusatzgas Argon). Die erhaltenen Leitfähigkeitskurven sind abhängig von der elektrischen Leistung und auch vom Zusatzgas, z. B. vergrößert Zusatz von Stickstoff die Leitfähigkeit proportional zu seinem Partialdruck im Entladungsgas. Sowohl  $O_2$  wie auch  $N_2$  kann also in Form von Störstellen in das Gitter eingebaut werden und damit eine Erhöhung der Leitfähigkeit bewirken. Dagegen wird Argon nicht im Gitter eingebaut. Dies geht auch aus Elektronenbeugungsaufnahmen der Schichten hervor.

G. KLAGES und A. STEPPUHN, Mainz: *Der Einfluß der inneren Beweglichkeit und der Flüssigkeitsstruktur auf die Kerr-Konstante bei polaren Kettenmolekeln.*

Die Kerr-Konstante verschiedener flüssiger chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe wurde gemessen und mit theoretischen Aussagen verglichen. Um den von der Molekelzahl pro  $cm^3$  abhängigen Effekt zu eliminieren wird dabei stets die molare Kerr-Konstante in Abhängigkeit von der Kettenlänge betrachtet. Da man die Anisotropieanteile aus den Messungen der Kerr-Konstante der reinen Kohlenwasserstoffe ermitteln kann, läßt sich der Dipolanteil bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit scheint darauf hinzuweisen, daß teilweise mit wachsender Kettenlänge frei Drehbarkeiten entstehen.

W. HANLE und K. RAU, Gießen: *Zerstörung durch Elektronen und Ionen.*

Anorganische und organische Leuchtstoffe, wie sie für Leuchtschirme und Scintillationszähler mannigfache Verwendung finden, werden durch Aufprall von schnellen Ionen und Elektronen mehr oder weniger schnell zerstört. Es wurde über Versuche berichtet, eine quantitative Aussage über diese Zerstörung zu gewinnen. Zunächst wurden anorganische Leuchtstoffe ( $ZnS + Ag$ ,  $ZnSiO_4 + Mn$ ,  $MgWO_4$ ) mit Ionen von 25 keV Energie bestrahlt ( $H_2^+$  und Edelgasionen) und die Lichtausbeute in Abhängigkeit von der aufgefallenen Teilchenzahl bestimmt (relative Ausbeutemessung genügte). Es ergab sich das einfache Gesetz  $I/I_0 = 1/(1 + CN)$ , wobei  $I$  die Lichtausbeute ist, nachdem  $N$  Teilchen pro  $cm^2$  aufgefallen sind. Experimentell wurde eine Abhängigkeit der Größe von  $C$  von der Ionenart gefunden (mit wachsender Ionenmasse wächst  $C$ ), die Größenordnung von  $C$  ist  $10^{-11} cm^2$ . Anthracen wurde mit Elektronen von 50 keV Energie bestrahlt und gefunden, daß auch hier das lineare Gesetz für die Zerstörung gilt,  $C$  lag in derselben Größenordnung. Da die Teilchenart im ersten und im zweiten Fall stark verschieden ist, aber die Konstante  $C$  als in der Größenordnung übereinstimmend gefunden wurde, muß für das Zustandekommen der Zerstörung in beiden Fällen ein verschiedener Mechanismus maßgebend sein. Es wurde diskutiert, welche Wirkungen einfallende Teilchen hervorrufen können, und daß wohl in Zn-Verbindungen die Zerstörung durch Ausfällen des Zn zustande kommt, während im organischen Material Ionisation und Dissoziation in Frage kommen.

D. KAMKE, Marburg/Lahn: *Eine Gasionenquelle hoher Ausbeute.*

Es wurde über eine aus der Kanalstrahlentladung entwickelte Ionenquelle berichtet, in der der Gasdruck so weit erniedrigt war, ( $5 \cdot 10^{-3}$  Torr), daß in Wasserstoff selbst bei einer Spannung von 20 kV noch keine selbständige Entladung brannte. Ionen müssen dann mit Hilfe einer zusätzlichen Glühkathode erzeugt werden, deren Elektronen im Gasraum durch Stoß Ionen erzeugen. Das in seiner geometrischen Anordnung von der Kanalstrahlentladung übernommene Beschleunigungsfeld bewirkt ebenso wie dort eine außerordentlich scharfe Ionenbündelbildung schon im Anodenraum, so daß durch einen Extraktionskanal hohe Ionenströme entnommen werden können. Ein vertikales Magnetfeld sorgt durch spiralförmige Aufspulung der Elektronenbahnen überdies für eine günstige Ökonomie der Glühelktroden und verbessert die Ionenkonzentration. Es ergab sich, daß man der Ionenquelle 55 % der insgesamt gebildeten Ionen entnehmen kann und schließlich folgende Daten erzielte: 700  $\mu A$   $H_2^+$ -Ionenstrom von 20 keV Energie durch einen Extraktionskanal von 3 mm  $\varnothing$  und 4 mm Länge bei einem elektrischen Leistungsaufwand von nur 90 Watt und einem Gasverbrauch von 25–30  $cm^3/h$  (umgerechnet auf 760 Torr). Die geometrischen Daten sind wie folgt: die große zylindrische Anode, in deren oberem Raum sich die Glühkathode befindet, hat 70 mm  $\varnothing$  und 35 mm Höhe. Für alle kernphysikalischen Untersuchungen ist die Energiehomogenität der Ionen besonders wichtig. Vom Erzeugungsmechanismus haftet den Ionen eine Energieunschärfe von 300 eV an, welche hinreichend klein ist.

D. RIEDE, Gießen: *Anregung und Ionisierung von Edelgasen durch schnelle Elektronen.*

Die Anregungs- und Ionisierungsfunktion der Edelgase steigt in Abhängigkeit von der Energie des stoßenden Elektrons, von der Mindestenergie für den Prozeß ab (Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie) mit wachsender Elektronenenergie sehr schnell an, durchläuft ein Maximum und soll dann, bei logarithmischer Auftragung, linear mit der Elektronenenergie abfallen. Dieser logarithmische Abfall wurde gemessen, indem Elektronen mit einer Energie von bis zu 10 keV in eine mit dem zu untersuchenden Gas gefüllte Kammer hineingeschossen wurden. Die Lichtausbeute wurde mit einem visuellen Photometer für das ganze Spektrum bestimmt. Es ergab sich genau der erwartete Verlauf der Anregungs- und Ionisierungsfunktion, wobei die Ionisierungsfunktion durch Messung des Ionisationsstromes bestimmt wurde.

E. VOGT und A. MAYER, Marburg/Lahn: *Untersuchungen an Eisenamalgamen zur Frage: Ferromagnetismus und Korngröße.*

Bericht über Messungen der Koerzitivkraft und der Magnetisierungskurven von Eisenamalgamen wurde vorgetragen. Vgl. diese Ztschr. 64, 137 [1952]. K. [VB 373]

## Kolloquium der Naturwissenschaftlichen Institute der Universitäten Straßburg und Mainz

Mainz, 18.-19. März 1952

W. KERN, Mainz: *Nachweis und Identifizierung von Radikalen mit Hilfe von Polymerisationsreaktionen.*

Zunächst wurde ein Überblick über die Bildung reversibler und kurzlebiger Radikale gegeben (Gomberg, Paneth, Rice, Ziegler). Die Methoden zum Nachweis kurzlebiger Radikale (Bleispiegel, Auslösung von Autoxydationen und Polymerisationen) wurden besprochen. Bei der Auslösung von Polymerisationen durch Radikale werden diese als Endgruppen fixiert. Die Anwendung markierter Radikalbildner ergibt die Möglichkeit, entstehende Radikale als Endgruppen von Polymerisaten nachzuweisen und zu identifizieren. Bei der Oxydation von  $Fe^{2+}$  mit Di-p-brombenzoylperoxyd entsteht das p-Bromperbenzoyl-Radikal, das als Esterendgruppe in entstehendes Polystyrol eingebaut wird; bei höherer Temperatur spaltet das Radikal teilweise  $CO_2$  ab und wird als Bromphenyl-Endgruppe eingebaut. Die Oxydation von  $Fe^{2+}$  mit Brombenzopersäure führt eigenartigerweise nicht zu dem Bromperbenzoyl-Radikal; es entsteht nur das OH-Radikal, dessen Nachweis als endständige Hydroxylgruppe noch aussteht. Dagegen wird bei der Oxydation von  $Fe^{2+}$  mit p-Bromcumol-hydroperoxyd das p-Bromphenyl-dimethyl-methyl-Radikal gebildet und in Polystyrol eingebaut, während vermutlich keine OH-Radikale entstehen. Radikale, die Polymerisationsreaktionen auszulösen vermögen, werden nicht als Kryptoradikale, sondern als echte, kurzlebige Radikale aufgefaßt. Es besteht die Hoffnung, mit der neuen Methode Radikale,

die bei Redoxreaktionen auftreten, zu erkennen und dadurch einen vertieften Einblick in Oxydo-Reduktionsvorgänge zu erhalten.

H. KÄMMERER, Mainz: *Zur Kinetik der Härtung von Phenolalkoholen.*

Vgl. diese Ztschr. 64, 225 [1952]. In dieser Zuschrift ist in der rechten Spalte, 7. Zeile v. o. zu berichtigen  $c_0 - c_0(1-p) = k \cdot t$ .

H. BENOIT, Straßburg: *Diffusion de la lumière par des bâtonnets anisotropes.*

Man kann die Winkelverteilung des Streulichtes einer verdünnten Lösung von stäbchenförmigen Teilchen errechnen, falls ihre Dimensionen denen des verwendeten Lichtes vergleichbar sind, entspr. der Theorie von Debye<sup>1</sup>). Dabei wird angenommen, daß die Differenz der Brechungsindizes zwischen den Stäbchen und dem Lösungsmittel klein ist und es sich um isotrope Teilchen handelt. Zusammen mit Horn und Oster<sup>2</sup>) wurde die Rechnung für anisotrope Teilchen verallgemeinert. Der Faktor der Anisotropie, als  $\delta$  bezeichnet, variiert zwischen  $-0,5$  und  $+1$  und gibt die Differenz der Polarisierbarkeit der Resonatoren, die man über die Länge der Stäbchen verteilt denkt, an. So wird es möglich, die Intensitätsverteilung in der Beobachtungsrichtung zu berechnen, gleichfalls die Faktoren der Depolarisation.

<sup>1</sup>) J. Polym. Sci. 1, 90 [1945].

<sup>2</sup>) J. Chim. Phys. 48, 1 [1951].

Es zeigt sich z. B., daß das Verhältnis  $\frac{J_{45}}{J_{135}}$  der natürlichen Streulicht-Intensitäten (Beobachtungsrichtung und Richtung des einfallenden Lichtes im Winkel von 45 und 135°), nicht nur von der Größe der Stäbchen, sondern auch von dem Parameter  $\delta$  abhängt.

Man kann den Wert des Parameters  $\delta$  berechnen, wenn die Teilchen nicht zu groß sind, indem man die Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechung und die Theorie von *Peterlin* und *Stuart* verwendet.

Man erhält:

$$\delta = \frac{(n_1^2 - n_0^2)(n_2^2 + n_1^2 - 2n_0^2)(n_2^2 - n_0^2)}{(n_1^2 - n_0^2)(n_2^2 + n_0^2 + 4n_0^2)(n_2^2 - n_0^2)}$$

$n_0$  = Index des Lösungsmittels;  $n_1$  und  $n_2$  Indices der Teilchen in der Achsenrichtung und senkrecht zu ihr.

Man kann zeigen, daß  $\delta$  von 0 verschieden ist, selbst wenn es sich um isotrope Substanzen handelt, entsprechend der Existenz des Faktors

$$\delta = \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 5n_0^2}$$

*H.-J. CANTOW*, Mainz: Lichtzerstreuungsmessungen an Polymethacrylaten.

Es wird über bisher unveröffentlichte Streulichtmessungen an sorgfältig fraktionierten Polymethacrylsäure-methylestern in Aceton im Molekulargewichtsbereich  $10^5$ – $10^7$  berichtet. Polymethacrylate sind als Modellsubstanzen für die vorliegenden Untersuchungen besonders geeignet. Sie bilden mit großer Sicherheit eine polymerhomologe Reihe, denn ihre Viskositätszahlen und Reibungsfaktoren in Lösung sind nur abhängig vom Molekulargewicht, dagegen nicht von den Polymerisationsbedingungen, wie dies z. B. bei Polystyrolen der Fall ist.

Das Molekulargewicht  $M$  wird aus der Lichtzerstreuung bestimmt nach Formel<sup>3)</sup>

$$Hc/\tau = 1/(\kappa M) + 2Bc$$

$\tau$  Trübung [ $\text{cm}^{-1}$ ];  $c$  Konzentration [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ];  $B$  2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes;  $H$  Stoffkonstante, abhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  und  $dn/dc$ , dem Brechungsindexinkrement des Polymeren im Lösungsmittel;  $\kappa$  Schwächungsfaktor für Molekeln  $\leq \lambda$ , für ein bestimmtes Molekelmodell, Funktion von  $\theta$ ,  $\lambda$  und  $d_{st}$ ;  $\theta$  Beobachtungswinkel gegen den Primärstrahl;  $d_{st}$  Durchmesser des statistischen Molekelknäuels.

Für die untersuchte Reihe ist als Molekelmodell das statistische Knäuel nach *Kuhn* wahrscheinlich. Der Schwächungsfaktor  $\kappa$  folgt entweder aus der Messung des relativen Streuverhältnisses bei 2 Wellenlängen oder des Unsymmetrieverhältnisses bei zwei Winkeln. Er ist der Korrekturfaktor zur Berechnung des Molekulargewichtes und dient gleichzeitig zur Ermittlung des Knäueldurchmessers. Die Trübungszahl ist direkt proportional der unter dem Winkel  $\theta$  gemessenen Streuintensität. Der Proportionalitätsfaktor ist bei Kenntnis der Trübungszahl einer Standardflüssigkeit gegeben. Solche Absolutwerte sind insbes. für Schwefelkohlenstoff, Benzol und Toluol bekannt. Durch deren Unsicherheit ist die Fehlergrenze in der Absolutbestimmung von Molekulargewichten aus der Lichtzerstreuung mit maximal  $\pm 15\%$  gegeben.

Für den Schwächungsfaktor und die Trübungszahl müssen zur Berechnung der molekularen Konstanten deren Grenzwerte für unendliche Verdünnung eingesetzt werden.

Die Auswertung von Lichtzerstreuungsmessungen bietet eine Vielfalt von inneren Kontrollmöglichkeiten, weil man bei mehreren Wellenlängen und Winkeln arbeiten kann und mehrere Extrapolationsverfahren bestehen. Die Tabelle gibt die aus den vorliegenden Messungen bei 3660–5780 Å und 30–150° gewonnenen Molekulargewichte und Teilchendimensionen. Zum Vergleich sind die Viskositätszahlen in Chloroform und die Molekulargewichte aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen<sup>4)</sup> mitaufgeführt.

Präparat	$Z_\eta$ [lit/g]	$M_{LZ} \cdot 10^{-6}$	$M_{UZ} \cdot 10^{-6}$	$d_{st}$ [Å]
A	1,396	6,9	7,44	2550
B	1,020	4,5	4,59	1950
C	0,723	2,65	3,21	1500
D	0,557	1,80	2,02	1220
E <sub>1</sub>	0,395	1,41	—	1040
E	0,399	1,21	1,41	1000
L	0,331	1,07	—	<400
F <sub>1</sub>	0,181	0,54	—	600
H	0,0695	0,145	0,148	—

<sup>3)</sup> Zusammenfassung der Theorie bei *H. A. Stuart*, diese Ztschr. 62, 351 [1950].

<sup>4)</sup> *G. Meyerhoff* u. *G. V. Schulz*, Makromol. Chem. 7, 294 [1952].

Für das Viskositätsgesetz ergibt sich aus diesen Werten  $Z_\eta \sim M^{0,8}$ . Das Wurzelgesetz  $d_{st} \sim M^{0,5}$ , das aus dem theoretischen Ansatz *Kuhns* für das statistische Knäuel folgt, ist nach den Messungen nicht erfüllt. Experimentell wird  $d_{st} \sim M^{0,8}$  gefunden. Diese Abweichung ist durch die gegenseitige räumliche Behinderung der Molekelsegmente zu erklären, die in der *Kuhn*sehen Rechnung nicht berücksichtigt ist.

*CH. SADRON, J. POUYET* und *J. LERAY*, Straßburg: Propriétés des solutions de thymonucleate de sodium.

Die Experimente wurden an Lösungen von Natrium-desoxyribonucleat ausgeführt, Proben, die nach *Schwander* und *Signer* gewonnen waren. Probe S V war nach *Mirsky-Pollister* durch Blockade des Enzyms mit NaF, Probe S VIII durch Blockade mit Natriumcitrat erhalten. Man beobachtet in den Lösungen sehr intensive Reaktionen zwischen den Molekeln, weshalb stark verdünnte Lösungen erforderlich sind, größenordnungsmäßig  $10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> in reinem Wasser und  $10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> in 1 mol. NaCl-Lösung.

Die Viskosität  $[\eta]$  wurde von *Pouyet* mit dem Viscosimeter von *Couette* bei hinreichend kleinen Gradienten gemessen, um die Strukturviskosität vernachlässigen zu können. In reinem und chloriertem Wasser wurde gefunden:

$$[\eta] = 1500 \text{ c.g.s. für S V}$$

$$[\eta] = 5700 \text{ c.g.s. für S VIII}$$

*Schwander, Cerf* und *Leray* bestimmten die Strömungsdoppelbrechung; *Leray* fand die Konstante  $D$  der Rotation der *Brown*-schen Diffusion:

$$D = 30 \text{ c.g.s. für S V}$$

$$D = 5 \text{ c.g.s. für S VIII}$$

Nach *Cerf* verhalten sich solche Lösungen wie die fester Stäbchen.

Aus dem Vergleich der Werte von  $D$  und  $[\eta]$  ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Lösungen 2 Arten von Molekeln enthalten: Die eine Art besteht aus langen, festen Stäbchen, deren Masse unter einigen Millionen liegt und die für den größten Teil der Strömungsdoppelbrechung verantwortlich sind.

Die Form der anderen Teilchen kann noch nicht bestimmt werden. Es kann sich um kleinere Stäbchen, u. U. sogar um kugelförmige Teilchen handeln.

*G. V. SCHULZ* und *G. MEYERHOFF*, Mainz: Die Bestimmung der Knäueldimensionen von Fadenmolekeln in Lösung (vorgetr. von *G. V. Schulz*).

An einer Serie fraktionierter Polymethacrylsäure-methylester werden die Sedimentationskonstante  $s$  in der Ultrazentrifuge, die Diffusionskonstante  $D$  und die Viskositätszahl  $Z_\eta$  (letztere in 3 Lösungsmitteln) bestimmt<sup>5)</sup>. Aus  $s$  und  $D$  werden die Molekulargewichte berechnet, die zwischen 20 000 und 8 000 000 liegen. Aus der Diffusionskonstante ergibt sich der molare Reibungsfaktor  $f$ . Für die Viskositätszahl erweist sich im ganzen Meßbereich die *Kuhn*sche Gleichung  $Z_\eta = KM^\alpha$  als gültig; für den Reibungsfaktor die entsprechende Gleichung  $f \sim M^2$ . Die Meßergebnisse werden nach den Theorien von *Debye* und *Bueche* bzw. *Kirkwood* und *Risemann* ausgerechnet, wobei sich der Durchmesser des Molekelknäuels  $d_{st}$  und die Anzahl der Monomeren  $s_m$ , die sich im statistischen Fadenelement (nach *W. Kuhn*) befinden, berechnen lassen. Für die 3 Lösungsmittel wurden gesondert die differentiellen Verdünnungswärmen  $\Delta h_1$  in 3proz. Lösung ermittelt<sup>6)</sup>. Das Ergebnis ist in der Tabelle zusammengestellt. Lichtstreuungsmessungen (vgl. das Referat von *H.-J. Cantow*) bestätigen die dort angegebenen Zahlen.

Knäueldimensionen von Polymethacrylsäuremethylester aus Viskositätsdaten

M	$Z_\eta$ 1/g	$d_{st}$ (Å) Debye-Bueche	$s_m$	$d_{st}$ (Å) Kirkwood-Risemann	$s_m$
Lösungsmittel: Aceton ( $\Delta h_1 = +0,95$ cal/Mol)					
100 000	0,023	181	5,1	239	8,9
1 000 000	0,128	686	7,4	908	12,9
10 000 000	0,700	2620	10,7	3440	18,5
Lösungsmittel: Benzol ( $\Delta h_1 = -0,6$ cal/Mol)					
100 000	0,034	214	7,2	282	12,4
1 000 000	0,200	835	10,9	1100	18,9
10 000 000	1,07	3130	15,3	4140	26,8
Lösungsmittel: Chloroform ( $\Delta h_1 = -2,6$ cal/Mol)					
100 000	0,048	254	10,1	330	17
1 000 000	0,295	998	15,6	1310	26,9
10 000 000	1,82	3950	24,4	5190	42,1

<sup>5)</sup> *G. Meyerhoff* u. *G. V. Schulz*, Makromol. Chem. 7 294 [1952].

<sup>6)</sup> *G. V. Schulz* u. *H. Doll*, Z. Elektrochem. 56, 248 [1952].

Nach W. Kuhn sollte  $d_{st} \sim \sqrt{M}$  und  $s_m$  für eine polymere Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel unabhängig von  $M$  sein. Wir finden jedoch, daß  $d_{st}$  stärker als proportional  $\sqrt{M}$  ansteigt und daher auch  $s_m$  nicht konstant ist. Das Kuhn'sche Wurzelgesetz erweist sich als ein Idealgesetz, welches zur Erfassung der tatsächlichen Verhältnisse einer Korrektur bedarf. — Die Unterschiede der Knäueldimensionen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind, wie der Zusammenhang mit  $\Delta h_1$  zeigt, durch die verschiedene energetische Wechselwirkung bedingt.

J. B. DONNET, Straßburg: *Diffusion brownienne de particules sphériques.*

Es wird experimentell die Richtigkeit der Gesetze untersucht, die das Verhalten fester Teilchen in sehr verdünnten Lösungen beschreiben<sup>7)</sup>.

Einstein's Theorie der Brownschen Bewegung wurde von Perin und Mitarbeitern sehr befriedigend bestätigt, hinsichtlich der sphärischen Teilchen im Bereich von 5,5 bis 0,212  $\mu$ . Für diejenigen Teilchen, die sich den molekularen Dimensionen des Lösungsmittels nähern, fehlt jedoch noch die experimentelle Bestätigung. Wir wollten untersuchen, ob die Diffusionskonstanten, berechnet aus den Teilchendimensionen, unter Verwendung des Stokes'schen Gesetzes, gut mit den gemessenen übereinstimmen. Untersucht werden Ruß-Suspensionen, die sphärische Teilchen enthalten<sup>8)</sup>. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß anscheinend das Stokes'sche Gesetz bei kugelförmigen Teilchen mit Durchmesser von etwa 200 bis 100 Å gültig ist<sup>9)</sup>.

G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, Mainz: *Bestimmung der zweiten osmotischen Virialkoeffizienten durch Messung der Sedimentationskonstanten in der Ultrazentrifuge und der Diffusionskonstanten* (vorgetr. von G. Meyerhoff).

Die treibende Kraft bei der Diffusion ist das Gefälle  $dp/dx$  des osmotischen Druckes, als Gegenkraft wirkt die Reibung  $f$ . Aus den Gleichungen

$$D \frac{dc}{dx} = \frac{1}{f} \frac{dp}{dx} \quad \text{und} \quad D = \frac{RT}{f}$$

und der allgemeinen Gleichung für den osmotischen Druck

$$p = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + \dots \quad (1)$$

in der  $B$  den gesuchten zweiten Virialkoeffizienten darstellt, läßt sich  $B$  berechnen zu

$$B = \frac{RT}{2Mc} \left( \frac{Df}{D_0f_0} - 1 \right)$$

wobei der Index 0 auf unendliche Verdünnung hinweist<sup>10)</sup>.

Ferner gilt für die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstante

$$D = D_0(1 + K_D c);$$

für die Konzentrationsabhängigkeit der mit der Ultrazentrifuge bestimmten Sedimentationskonstante

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} (f + K_s c).$$

Da außerdem  $s/s_0 = f/f_0$  ist, ergibt sich schließlich

$$B = \frac{RT}{2M} (K_D + K_s). \quad (2)$$

Die Konstanten  $K_s$  und  $K_D$  wurden an einer Reihe fraktionierter Polymethacrylsäure-methylester im Molekulargewichtsbereich von  $10^4$  bis  $10^7$  durch Messungen in einer luftgetriebenen Ultrazentrifuge (Phywe) und einer neu konstruierten Diffusionszelle bestimmt und daraus nach (2) der Virialkoeffizient in Abhängigkeit vom Molekulargewicht berechnet. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt  $B$  ab, derart, daß es sich bei hohen Molekulargewichten einem sehr niedrigen Wert oder dem Wert 0 asymptotisch nähert. Die durch direkte osmotische Messungen bestimmten  $B$ -Werte überdecken einen wesentlich kleineren Bereich von Molekulargewichten, stimmen aber in diesem mit den nach der neuen

<sup>7)</sup> Vgl. Chim. Phys. 47, 52 [1950]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229, 189 [1949]; J. Chim. Phys. 47, 697 [1950], 48, 1 [1951].

<sup>8)</sup> S. „Aqueous Carbon“, W. R. Smith, Boston (USA), G. L. Cabbot.

<sup>9)</sup> J. B. Donnet u. C. Sadron, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 234, 69 [1952].

<sup>10)</sup> Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. 193, 168 [1944].

Methode bestimmten Werten überein; ferner besteht Übereinstimmung mit der Lichtstreuungsmethode.

Die nach der statistisch-thermodynamischen Theorie berechneten  $B$ -Werte stehen mit diesem Resultat nicht im Einklang, unabhängig davon, ob man nach der Kontinuums- oder der Gittertheorie rechnet.

P. CÜER und J. J. JUNG, Straßburg: *Sur le mécanisme des réactions a tritons dans la désintégration du Beryllium par les deutrons.*

Tritonen, die nach:  ${}^9\text{Be} (d, 2\alpha)t$  erhalten worden waren, wurden untersucht. Es gelang, die entstehenden Teilchen zu trennen und auf den Kernemulsionsplatten Ilford E 1 und D 1 gut zu unterscheiden. Eine Prüfung der nach der obigen Gleichung erhaltenen Tritonen gab eine schwache Wahrscheinlichkeit für eine gleichzeitige Dreispaltung, aber eine große, daß zwei Zwischenstufen auftreten:  ${}^8\text{Be}^*$  und  ${}^7\text{Li}^{**}$ . Das  ${}^8\text{Be}^*$  ergibt  $2\alpha$ -Teilchen, eine Austrittsenergie von etwa  $2,9 \pm 0,4$  MeV;  ${}^7\text{Li}^{**} \rightarrow t + \alpha$  mit einer Energie von 4,7 MeV.

Für den Reaktionsmechanismus  ${}^9\text{Be} (d, t) {}^8\text{Be}$  konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das Deuteron ein lockerer gebundenes Neutron des  ${}^9\text{Be}$  einfängt. Dieser Mechanismus wäre vereinbar mit anderen Ergebnissen für große Energien, die von den Vortragenden erhalten worden sind, und mit dem Modell der instabilen Zwischenstruktur, das sie für die leichten Kerne vorgeschlagen haben.

A. FLAMMERSFELD, Mainz: *Neuere Arbeiten über Kernisomerie.*

Es wurde über neu aufgefundene Kern-Isomere bei Rubidium und Palladium berichtet.

Bei Bestrahlung von Rb mit schnellen Li + D-Neutronen entsteht:

1)  ${}^{84}\text{Rb}^*$  ( $T = 23$  min), das zum 34 Tage-Rb gleicher Massenzahl isomer ist. Die ausgesandten Strahlungen sind: Umwandlungselektronen von 0,32 MeV und intensive  $\gamma$ -Strahlen.

2) Weiterhin entsteht noch eine Rb-Aktivität von  $T = 1,06$  min Halbwertszeit, die sowohl durch thermische wie durch schnelle Neutronen gebildet wird und daher dem  ${}^{86}\text{Rb}^*$  als Isomer zum 19,5 Tage-Rubidium zugeordnet werden muß. Es werden  $\gamma$ -Strahlen von 0,78 MeV und weiche Quantenstrahlung ausgesandt. Umwandlungselektronen oder  $\beta$ -Strahlen sind nicht vorhanden.

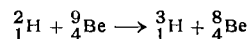
Bei Bestrahlung des Palladiums:

3)  ${}^{107}, {}^{109}\text{Pd}^*$  mit  $T = 4,8$  min Halbwertszeit, das durch Pd ( $n, \gamma$ ) Pd ( $n, 2n$ ) und Ag ( $n, p$ ) erhältlich ist. Es sendet Umwandlungselektronen der Energie 0,160 MeV und  $\gamma$ -Strahlen aus.

4)  ${}^{105}\text{Pd}^*$  mit  $T = 23$  sec Halbwertszeit, das nach Pd ( $n, n$ ) und Pd ( $n, 2n$ ) entsteht und Umwandlungselektronen der Energie 0,200 MeV und  $\gamma$ -Strahlen aussendet.

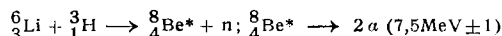
P. CÜER und D. MAGNAC-VALETTE, Straßburg: *Désintégration par tritons dans des plaques photographiques chargées au Lithium* (vorgetr. von D. Magnac-Valette).

Es wurden Tritonen nach

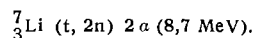


erhalten. Tritonen der Energie  $3,8 \pm 0,4$  MeV wurden von den anderen Zerfallsprodukten durch ein Magnetfeld abgetrennt und auf mit Lithium geladenen Photoplatten gesammelt, die  $7^\circ$  zum Einfallswinkel gekippt waren. Tritonen-Protonen-Stöße wurden beobachtet bei 1,9 Barn; inelastische Stöße gegen leichte Elemente, speziell Lithium, geben Zerfälle in zwei geladene Teilchen und ein oder zwei Neutronen.

Wir interpretieren die Reaktion  ${}^3_1\text{Li}(t, n) 2\alpha + 16$  MeV wie folgt:



und die Reaktion



Bei ihr mag ein Zwischenstadium vorliegen mit  ${}^6\text{He}$ , angeregt mit  $6\text{MeV} \pm 1$  und die Reaktion  ${}^{14}_7\text{N}(t, pn) {}^{15}_7\text{N} + 2,5\text{MeV}$  mit dem Zwischenstadium von  ${}^{16}_7\text{N}$  oder  ${}^{18}_7\text{O}$ .

Die experimentellen Ergebnisse zeigen daß die Reaktion in den drei Stufen einen großen Wirkungsquerschnitt hat. Die Aussendung des Neutrons ist erklärbar aus der Struktur des Tritons selbst. Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion  $\text{Li}(t, n)$  beträgt  $1,5 \pm 1$  Barn.

H.-J. EICHHOFF und H. E. REINECK, Mainz: *Verfärbungshöfe mit Uran-haltigem Kern in Gesteinen.*

Bei geologischen Aufnahmen im Gebiet der Nahe wurde eine Anzahl von Kernen gefunden, die im Gestein einen scharf abgegrenzten andersfarbigen Hof erzeugt hatten. Der Typ aktiver Vanadin-Kerne wurde von *Schreier* in Sachsen und von *Carter* und *Perutz* in England beschrieben. Dieser Typ konnte auch im Nahegebiet gleichfalls in permischen Sedimenten mit einem V-Gehalt von 1–2 % und einem U-Gehalt von ca. 0,1 % nachgewiesen werden. Ein dunkler, meist ellipsoischalenförmig aufgebauter Kern befindet sich in rotem Sediment mit tonigem Bindemittel. Der Kern ist von einem grünen Hof umgeben. Hof und Kern sind Rotationsellipsoide, deren Rotationsachse senkrecht zu den Schichtflächen steht. Messungen zeigten, daß die Hofgröße langsamer ansteigt als die Kerngröße. Eine Beziehung zwischen beiden Größen konnte gefunden werden. Versuche ergaben, daß die grüne Hoffarbe durch Anwendung reduzierender Mittel in saurem Medium sowie durch starke Säuren künstlich erzeugt werden konnte. (Der Gesamteisengehalt des roten Gesteins liegt bei 3,9 %, der des grünen Hofmaterials bei 2,6 %). Daraus läßt sich schließen, daß die Verfärbungshöfe durch Herauslösen des fargebenden Hämatits aus dem roten Muttergestein in reduzierendem, saurem Medium entstanden sind und die grüne Farbe des Sediments in den roten Schichten durch Hämatit verdeckt wird.

Die Aktivität spielt bei der Färbung keine Rolle, da außer den künstlichen Verfärbungen auch Vanadin-Kerne ohne Aktivität mit gleichem Hof diese Anschauung bestätigen. Vanadin-Kerne in einem Porphyrit, der gleichfalls durch Hämatit

braunrot gefärbt ist, haben einen weißen Hof. Eine Anzahl weiterer Kerntypen ohne Vanadin mit U-Gehalten von ca. 0,4 % und C-Gehalten von ca. 20 % werden noch untersucht.

W. HERR, Mainz: *Verteilung von Rückstoßatomen in verschiedenen Rheniumsalzen.*

Durch Neutroneneinfangreaktion ( $n, \gamma$ ) entstehen aus dem Rhenium die Isotope  $^{186}\text{Re}$  (19 h Halbwertszeit) und  $^{187}\text{Re}$  (3,8 d Halbwertszeit).

Bestrahlt man Re-Salze verschiedener Wertigkeit mit langsamen Neutronen, so gelingt es, die radioaktiven Rückstoßatome jeweils in der höchsten Wertigkeitsstufe des Re zu isolieren. Diese sog. *Szilard-Chalmers*-Abtrennung läuft in entgegengesetzter Richtung ab, als es beim Homologen, dem Mn, bekannt ist. Die Ausbeuten an Radio-Re sind, wenn in der Lösung bestrahlt wurde, höher als beim Mn, obwohl die maximale Rückstoßenergie nur auf ca. 45 eV berechnet wird. Eine Abhängigkeit der Ausbeute vom pH-Wert und von der Konzentration konnte nicht festgestellt werden. Dagegen ist die Ausbeute vom Aggregatzustand der bestrahlten Verbindung abhängig. Im Kristall müssen eingefrorene Ionen-Radikale angenommen werden. Durch Zufuhr thermischer Energie wird die Bildung dieser Ionen-Radikale rückgängig gemacht. Es werden verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß sich das Verfahren, zufolge des großen Neutronen-Wirkungsquerschnittes des Re, zur Bestimmung geringer Neutronenintensitäten eignet.

[VB 367]

## Steinkohlentagung 1952

TH. Aachen, 28. und 29. April 1952<sup>1)</sup>

H. STACH, Aachen: *Notwendigkeit und Ziele der reinen Kohlenforschung.*

Den kolloidalen Zustand der petrographischen Kohlebestandteile sowie seine Änderung durch die Inkohlung zu erforschen, ist für die Konstitutionsaufklärung der Kohle wichtig. Die Zerlegung der Kohle in reproduzierbare, einheitliche Stoffgruppen erfordert neue kolloidchemische und physikalische Methoden. Zu rein chemischen Umsetzungen, deren Ablauf zu Koks-kohlen mit ihrem thermoplastischen Verhalten und damit zur Verkokbarkeit führen, sind Methoden aus dem Gebiet der organischen Makrochemie notwendig. Als technologische Aufgabe der Kohlenforschung wurde die künstliche Beeinflussung nichtverkokbarer Kohlen zum thermoplastischen Verhalten hervorgehoben, mit dem Ziel, hochwertigen Hüttenkoks herzustellen, um die Koks-kohlen-grundlage beliebig erweitern zu können.

J. KARWEIL, Dortmund-Eving: *Ein Modell vom Feinbau der Kohle.*

Vortr. leitet den Aufbau der Steinkohlen aus einem allen Steinkohlen gemeinsamen Grundkörper ab. Mehrere Aktivkohlen, die durch Wasserdampf-Aktivierung oxydierter Steinkohlen mit einem Gehalt von 19–36 % flüchtiger Bestandteile hergestellt waren, zeigten sehr ähnliche Porenverteilung. Da die Poren von Aktivkohlen vorwiegend durch Zerstörung kleiner Kristallite entstehen, liegt der Schluß nahe, daß die in der Kohle enthaltenen Systeme kondensierter Aromaten eine von der Kohlenart unabhängige Größe besitzen. Trägt man das C/H-Verhältnis der Kohlen als Funktion der flüchtigen Bestandteile auf, so findet man auf dem am stärksten gekrümmten Teil der Kurve einen Wert für den Grundkörper, der etwa dem des Tribenz-coronens entspricht. Die Zusammensetzung des artbestimmenden Wasserstoff-reichen Teils läßt sich unter gewissen Annahmen, insbes. hinsichtlich des O-Gehaltes festlegen. Aus der geometrischen Form des aromatischen Grundkörpers und dem zugeordneten gestreckten oder ringförmigen Wasserstoff-reichen Teil läßt sich eine Reihe physikalischer Eigenschaften der Kohle berechnen, z. B. die Dimension des aromatischen Systems, die Dichte der Kohle, und die Verbrennungswärme in Abhängigkeit von den flüchtigen Bestandteilen. Die berechneten Werte stimmen gut mit den experimentell gefundenen Daten überein.

H. BLAYDEN, Durham (England): *Die scheinbaren Molekulargewichte und die kolloidale Natur der Pyridin-löslichen Bestandteile der Kohle.*

Es wird die Methode von *Hill-Baldes* zur Bestimmung der scheinbaren Molekulargewichte des dispergierten Materials, das mittels siedendem Pyridin aus gewissen Kohlen extrahiert wurde, besprochen. Die Mengen und scheinbaren Molekulargewichte der Pyridin-löslichen Bestandteile einer Reihe von geologisch verwandten Kohlen von Süd-Wales änderten sich annähernd entsprechend dem Inkohlungsgrad von 400–1250. Die Verkokung der Kohle war mit einer Abnahme des mittleren Molekulargewichts der aus den Verkokungsprodukten mit Pyridin extrahierbaren Stoffe verbunden. Daraus folgert, daß die Menge des dispergierten Materials und die Natur der Dispersion, die man durch Pyridin-Extraktion aus Kohle enthält, mit der Natur der Kohle sich ändert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß makromolekulare Substanzen oder kolloidale Aggregate nur geringe Anteile der Pyridin-löslichen Materialien von Kohlen, mit weniger als 20 % flüchtigen Bestandteilen, darstellen. Elektronenmikrogramme der untersuchten Materialien standen hiermit nicht im Widerspruch. Lösliche Bitumina von Kohlen mit einem höheren Betrag an flüchtigen Bestandteilen, enthalten vermutlich kolloidale Aggregate oder Substanzen mit einem weiten Bereich von Molekülgrößen.

D. W. van KREVELLEN, Geleen (Holland): *Einige neuere Einsichten betreffend die chemische Struktur der Steinkohle.*

Zur Untersuchung der chemischen Struktur der Steinkohle wurde vom Vortr. eine graphisch-statistische Methode entwickelt, bei der die atomaren H/C und O/C-Verhältnisse der Steinkohle verwendet werden. Eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse ermöglicht es, die charakteristischen Inkohlungsstrecken der verschiedenen petrographischen Bestandteile und die wichtigsten Reaktionsvorgänge der Steinkohle (Carbonisation, Oxydation, Hydrierung usw.) anschaulich darzustellen. Die zusätzliche Einführung der Dichte gestattet es, den Prozentgehalt Kohlenstoff, der in aromatischer und in nichtaromatischer Form vorliegt, auszurechnen. Außerdem läßt sich die Größe der Ringkondensation der Steinkohlenmolekel angeben. In der Inkohlungsreihe der Kohlen bleibt die Menge an Aromat-kohlenstoff bis zum Anthrazit-Stadium konstant, die Ringverzweigung hingegen nimmt allmählich zu. Bei der Verkokung tritt von Anfang an eine Zunahme der Aromatisierung ein und zugleich eine Steigerung der Ringkondensation.

<sup>1)</sup> Hier seien nur die vorwiegend chemisch orientierten Vorträge wiedergegeben; Vorträge chemisch-technischer Richtung erscheinen in Kürze in der Chemie-Ingenieur-Technik.