

Berechnung der Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten und kooperative Effekte

R. ULBRICH

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. 22 a, 407—411 [1967]; eingegangen am 20. Dezember 1966)

It is shown that in a formula derived earlier for the calculation of the surface tension of normal organic liquids one should add an H-bridge-term to the term of the dispersion forces, if the formula is to hold for alcohols and carboxylic acids also. The H-bridge-term is a linear function of the surface concentration of OH-groups resp. COOH-groups. The energy of H-bridges in liquid alcohols is near 4.1 kcal/mole, and in carboxylic acids 3.6 kcal/mole. It seems reasonable to assume that the (C—H) group in the HCOOH-molecule is an active electron-acceptor.

Die Oberflächenspannung σ_{20} einer normalen Flüssigkeit läßt sich — wie in einer früheren Abhandlung¹ gezeigt werden konnte — auf Grund der folgenden Formel berechnen:

$$\sigma_{20} = \left\{ -1,122 \cdot 10^{17} + \frac{1}{2} |E_{020}| \right\} \text{erg} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot 0,505 \cdot 10^{-9} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Mol}, \quad (1)$$

wobei

$$E_{020} = 7,40 \cdot 10^{17} \cdot \frac{1}{V^2} \cdot R_D \cdot \chi \text{erg} \cdot \text{Mol}^{-1} \\ \equiv 7,4 \cdot 10^{17} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \chi \text{erg} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

(n = optischer Brechungsindex; χ = diamagnetische Molsuszeptibilität; V = Molvolumen; R_D = Molekularrefraktion).

Die Formel gilt (Tab. 1) für solche normale Flüssigkeiten, deren Molekeln lediglich Atome der I. und II. Periode des Systems enthalten; Molekeln, die aus Atomen nur der beiden ersten Perioden bestehen, machen allerdings den weitaus größten Teil der organischen Verbindungen aus. Für normale Flüssigkeiten mit Atomen der III. Periode (z. B. Silicium oder Chlor) in den Molekeln ist der Korrektions-Faktor

$$Q = \left[\frac{R_D^{2/3}}{M} \cdot \frac{1}{0,112} \right]^{1/6} \quad (M = \text{Mol.-Gewicht})$$

einzuführen, und es gilt:

$$\sigma_{20} = \left\{ -1,122 \cdot 10^{17} + \frac{1}{2} |E_{020}| \cdot Q \right\} \cdot 0,505 \cdot 10^{-9} \text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}. \quad (1a)$$

In die Ableitung der Formeln (1) und (1a) gehen außer physikalischen Fundamentalgrößen die für die betreffende Flüssigkeit spezifischen Daten, nämlich das Mol-Volumen V , die diamagnetische

Mol-Suszeptibilität χ und die Molekular-Refraktion R_D (bzw. die Polarisierbarkeit α) ein. Weil man die diamagnetische Mol-Suszeptibilität einer Verbindung nach PASCAL aus den Atom-Suszeptibilitäten berechnen² kann, und ähnlich die Mol-Refraktion R_D aus den Gruppen-Refraktionen, so genügt im Prinzip für die Vorausberechnung der Oberflächenspannung einer normalen Flüssigkeit nur die Kenntnis des Molvolumens V , d. h. der experimentell zu bestimmenden Dichte, welche übrigens für die bekanntesten Substanzen den Tabellen-Werken zu entnehmen ist.

Unter normalen Flüssigkeiten sind solche zu verstehen, die von kooperativen Effekten (Wasserstoff-Brücken, Richtwirkungen durch Dipole oder Quadru-

1	2	3	4
	σ_{20} berechnet nach (1)	σ_{20} berechnet nach (1a)	σ_{20} (Luft) exp. nach Literatur
n-C ₅ H ₁₂	16,9		16,9
iso-C ₆ H ₁₄	19,1		19,5
n-C ₆ H ₁₄	19,7		20,3
C ₆ H ₁₂	23,6		24,7
C ₆ H ₆	28,5		28,4
C ₆ H ₅ Cl		32,8	32,2
(CH ₃) ₆ Si ₂ O		18,1	17,3
[(CH ₃) ₂ SiO] ₄		19,1	19,1
HOH	22,2		72,4
CH ₃ OH	14,3		22,5
C ₂ H ₅ OH	18,1		22,3
n-C ₈ H ₁₇ OH	27,6		27,0
HCOOH	17,1		37,5
CH ₃ COOH	18,3		27,5
C ₂ H ₅ COOH	20,7		26,5
C ₇ H ₁₅ COOH	25,8		28,3

Tab. 1. Vergleich der nach (1) bzw. (1a) berechneten Oberflächenspannung von organischen Flüssigkeiten mit Experimental-Werten (nach bekannten Tabellen-Werken).

¹ R. ULBRICH, Z. Naturforsch. 21 a, 763 [1966].

² W. HABERDITZL, Angew. Chem. 78, 277 [1966].



pole) frei sind, bei denen also für die zwischenmolekulare Wechselwirkung nur mit VAN DER WAALSschen Kräften zu rechnen ist.

Für Flüssigkeiten, deren Molekeln Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppen enthalten, ergibt die Berechnung der Oberflächenspannung σ_{20} auf Grund von (1) im Vergleich mit den Experimental-Werten zu niedrige Beträge (vgl. Tab. 1). Soll jedoch eine ähnlich wie (1) aufgebaute Formel für Alkohole und Monocarbonsäuren gelten, was in der nun folgenden Betrachtung postuliert wird, so muß zu dem mit den Dispersionskräften zusammenhängenden Energie-Ausdruck $\frac{1}{2} |E_{020}|$ noch ein ebenfalls molarer Energie-Wert $\Delta\Phi$ hinzugefügt werden, welcher die spezifische zwischenmolekulare Wechselwirkung der OH- und der COOH-Gruppen repräsentiert. Man hätte also statt (1) zu schreiben:

$$\sigma_{20} = \left\{ -1,122 \cdot 10^{17} + \frac{1}{2} |E_{020}| + \Delta\Phi \right\} g \quad (2)$$

mit

$$g = 0,505 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{Mol}$$

und daraus

$$\Delta\Phi = \sigma_{20}/g + 1,122 \cdot 10^{10} - \frac{1}{2} |E_{020}|. \quad (3)$$

Es zeigt sich, daß diese auf ein Mol der Flüssigkeit entfallende Zusatz-Energie $\Delta\Phi$ (Tab. 2) von der Flächenkonzentration der für das Zustandekommen

von H-Brücken entscheidenden funktionalen Einheiten linear abhängt.

In der Tat: die nach (3) auf Grund der Experimentalwerte σ_{20} der Oberflächenspannung berechnete Energie-Größe $\Delta\Phi$ ergibt in Abhängigkeit von $(z/V)^{2/3} \cdot 100$ das in Abb. 1 dargestellte Diagramm für Alkohole – und in Abb. 2 für Monocarbonsäuren. Dabei bedeutet z die Anzahl der in jeder Molekel vorhandenen funktionalen Einheiten, welche für das Zustandekommen von Wasserstoffbrücken, sei es als Protonen-Donatoren, sei es als Akzeptoren aktiv sein können; OH-Gruppen sind befähigt als Donatoren und ebenso als Akzeptoren zu fungieren. – Auch Wasser als molekularer Träger von zwei OH-Gruppen ordnet sich mit seinem $\Delta\Phi$ -Wert bemerkenswerterweise in die Verlängerung der Geraden der Alkohole ein. Diese Gerade führt dann in entgegengesetzter Richtung über die mehrwertigen n-aliphatischen Alkohole zu den einwertigen und mündet bei $(z/V)^{2/3} \cdot 100 = 5$ in die Abszisse ein. Das bedeutet, daß im Falle der aliphatischen Alkohole mit $V > V_{0A} = 90 \text{ cm}^3$ Wasserstoffbrücken für das Zustandekommen der Oberflächenspannung so gut wie unwirksam sind.

Der cycloaliphatische Alkohol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ hat vermutlich aus sterischen Gründen (relativ schwächere Auswirkung der Dispersionskräfte bei cycloaliphati-

1	2	3	4	5	6	7
Substanz	z	V	σ	$\frac{1}{2} E_{020}$	$\Delta\Phi$	$(z/V)^{2/3} \cdot 100$
		$\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$	erg cm^{-2}	$\text{erg} \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1}$	$\text{erg} \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1}$	$\text{cm}^{-2} \cdot \text{Mol}^{2/3} \cdot 100$
CH_3OH	1	40,5	22,5	3,96	1,61	8,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1	58,4	22,3	4,70	0,83	6,7
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1	74,8	23,8	5,25	0,58	5,7
$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1	76,5	21,7	5,25	0,17	5,6
$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	1	157,5	27,0	6,60	(-0,14)	3,4
					0,0	
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	1	105,5	34,2	7,30	0,22	4,5
					(0,58)	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	2	104,0	39,0	8,02	0,82	7,2
HOH	2	18,0	72,4	5,50	10,02	23,2
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2	55,8	47,0	6,62	3,78	11,0
$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	3	73,1	63,4	9,20	4,42	12,1
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$	1	111,0	18,4	5,04	(-0,27)	4,3
					0,0	
HCOOH	3/2	37,7	37,6	4,50	4,07	11,4
CH_3COOH	1	57,2	27,5	4,72	1,76	6,70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1	74,6	26,5	5,20	1,17	5,6
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	1	92,4	26,6	5,40	0,93	5,0
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	1	124,8	28,1	6,10	0,57	4,0
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	1	158,7	28,3	6,30	0,42	3,5

Tab. 2. Der den H-Brücken entsprechende Anteil $\Delta\Phi$ der molaren Oberflächen-Energie (Spalte 6) für aliphatische Alkohole und Monocarbonsäuren sowie Anzahl z der funktionalen Einheiten (Spalte 3) in der Molekel.

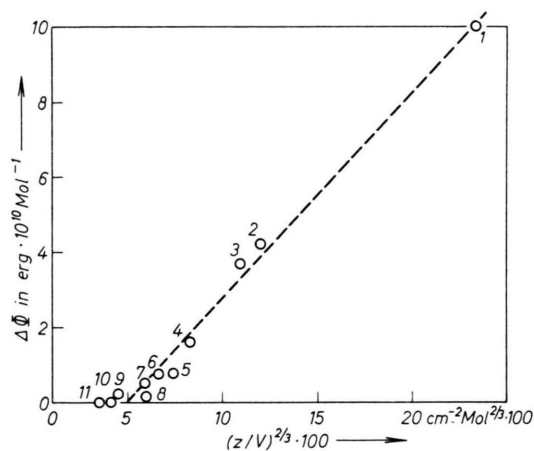


Abb. 1. Der H-Brücken-Term $\Delta\Phi$ der molaren Oberflächen-Energie in Abhängigkeit von der Flächenkonzentration der (OH)-Gruppen in Alkoholen und Wasser.

- | | |
|---|--|
| 1 HOH, | 7 n-C ₃ H ₇ OH, |
| 2 HOCH ₂ CHOHCH ₂ OH, | 8 iso-C ₃ H ₇ OH, |
| 3 HOCH ₂ CH ₂ OH, | 9 C ₆ H ₁₁ OH, |
| 4 CH ₃ OH, | 10 (CH ₃) ₃ SiOH, |
| 5 C ₆ H ₅ CH ₂ OH, | 11 n-C ₈ H ₁₇ OH. |
| 6 C ₂ H ₅ OH, | |

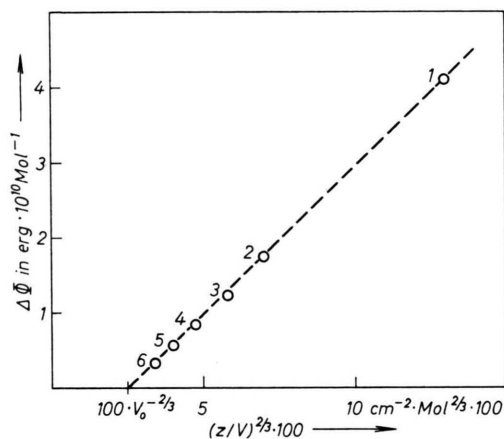


Abb. 2. Der H-Brücken-Term $\Delta\Phi$ der molaren Oberflächen-Energie in Abhängigkeit von der Flächenkonzentration der COOH-Gruppen der Monocarbonsäuren.

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1 HCOOH, | 4 C ₃ H ₇ COOH, |
| 2 CH ₃ COOH, | 5 C ₅ H ₁₁ COOH, |
| 3 C ₂ H ₅ COOH, | 6 C ₇ H ₁₅ COOH. |

schen Gruppen als bei n-aliphatischen) einen leicht über der Geraden liegenden $\Delta\Phi$ -Wert. Der Benzylalkohol ordnet sich in die Nähe der für die aliphati-

schen Alkohole geltenden Geraden ein, wenn man $z=2$ setzt. Das steht im Zusammenhang damit, daß der aromatischen Gruppe ebenfalls eine Protonen-Akzeptor-Fähigkeit zuzuschreiben ist.

Der Proportionalitätsfaktor C zwischen $\Delta\Phi$ und $z^{2/3}(1/V^{2/3} - 1/V_0^{2/3})$ beträgt im Falle der Träger von Hydroxyl-Gruppen $C_A = 5,5 \cdot 10^{11}$ erg Mol⁻¹ cm² = 13,1 kcal Mol⁻¹ cm².

Die Gerade für Monocarbonsäuren (Abb. 2) ist nur um eine Kleinigkeit schwächer geneigt als diejenige der Alkohole. Allerdings würde der Ameisensäure mit $z=1$ ein überhöhter $\Delta\Phi$ -Wert entsprechen: erst wenn man $z=3/2$ setzt, liegt das $\Delta\Phi$ der Ameisensäure auf der Geraden. Das deutet darauf hin, daß in der Molekel HCOOH neben der Carboxyl-Gruppe auch noch eine andere, und zwar eine schwächere aktive Gruppe vorhanden sein muß; denn nach einer Zusammenstellung von Experimental-Werten bei TAYLOR und BRUTON³ ist die spezifische Dissoziationsenergie der im Dampfzustande nur über H-Brücken der COOH-Gruppen zusammengehalten Dimeren der Ameisensäure eher kleiner und auf keinen Fall höher als diejenige der übrigen Monocarbonsäuren im Dampfzustande. Weil das Kohlenstoffatom der (C-H)-Gruppe bei der Ameisensäure mit einer einfachen Valenz und mit einer Doppelbindung je an ein Sauerstoffatom gebunden ist, läßt es sich denken, daß die (C-H)-Gruppe wegen Protonisierung ihres H-Atoms als Donator fungiert. Die Richtigkeit dieser Vermutung hat sich durch den spektroskopischen Befund⁴ bestätigen lassen, wonach die Valenz-Frequenz $\nu(C-H)$ der Ameisensäure in Lösungen mit dem starken Protonenakzeptor Pyridin (vollständig deuteriert) im Vergleich mit der Frequenz in CCl₄-Lösung (2942 cm⁻¹)⁵ um 50 cm⁻¹ der Wellenzahl herabgesetzt ist. Die (C-H)-Gruppe der Ameisensäure hat also etwa die gleiche Aktivität wie die nachgewiesenermaßen als Donator fungierende (C-H)-Gruppe des (CHCl₃)⁶, aber eine schwächere als die COOH-Gruppe der Säuren. Immerhin sollte die Donator-Fähigkeit der (C-H)-Gruppe bei den Überlegungen über die Konformation assoziierter Molekeln der Ameisensäure mit berücksichtigt werden: die (C-H)-

³ M. D. TAYLOR u. J. BRUTON, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4151 [1952].

⁴ W. LESCH u. R. ULBRICH, Z. Naturforsch. **22a** [1967], in Vorbereitung.

⁵ G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, The Hydrogen Bond, Reinhold Publ. Co., New York 1960, S. 103–106.

⁶ Ältere Literatur bei PIMENTEL u. McCLELLAN⁵, außerdem M. L. JOSSEN, J. P. LEICKHAM u. N. FUSON, Bull. Soc. Chim. France **1958**. — Über Aktivität der (C-H)-Bindung anderer chlorierter Alkane: A. ALLERHAND, P. V. RAGUÉ SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1715 [1963].

Aktivität müßte erwartungsgemäß die Entstehung von größeren Komplexen begünstigen.

Eine solche Annahme wird durch die Ergebnisse der ultraspektroskopischen Untersuchungen von CHAPMAN⁷ gestützt: danach habe man es in der reinen Flüssigkeit HCOOH weder mit Monomeren noch mit Dimeren zu tun; die so oft bei der Betrachtung der Assoziation von Carbonsäuren genannten und aus einer Art von Sechser-Ring bestehenden Dimeren kämen lediglich in Lösung mit CCl₄ vor. —

Zusammenfassend also, läßt sich die Energie-Größe $\Delta\Phi$ auf Grund der Diagramme (Abb. 1 und 2) darstellen:

$$\Delta\Phi = C z^{2/3} \cdot [1/V^{2/3} - 1/V_0^{2/3}], \quad (4)$$

wobei für Alkohole $C = C_A = 5,5 \cdot 10^{11}$ erg Mol⁻¹ cm² = 13,1 kcal Mol⁻¹ cm²; $V_0 \sim 80$ cm³ und für Monocarbonsäuren $C = C_s = 4,9 \cdot 10^{11}$ erg Mol⁻¹ cm² = 11,7 kcal Mol⁻¹ cm²; $V_0 \sim 100$ cm³. Für Carbonsäuren ist V_0 etwas höher als bei Alkoholen infolge des größeren relativen Anteils der aktiven Einheit am Gesamtvolumen der Molekel. — Mit Hilfe der Formel (4) in Verbindung mit (2) ist auch für Träger von (OH)-Gruppen oder von (COOH)-Gruppen zumindest eine angenäherte Vorausberechnung der Oberflächenspannung möglich.

Ob die hier vorausgesetzte Aufspaltung der für das Entstehen der Oberflächenspannung maßgebenden Energieänderung in die voneinander unabhängigen Anteile $\frac{1}{2} E_{020}$ und $\Delta\Phi$ mehr als eine rein formale Bedeutung hat, bleibe dahingestellt. Es ist zu bedenken, daß einerseits die den Dispersionskräften zugeordnete Energiegröße $\frac{1}{2} E_{020}$ und ihr Größenverhältnis zu dem Energieanteil $\Delta\Phi$ der Wasserstoffbrücken auf Grund von makrophysikalischen Daten berechnet worden sind, daß andererseits aber in molekularphysikalischer Sicht zwischen der Energie der H-Brücken und derjenigen der Dispersionskräfte eine Koppelung zu vermuten ist. — Eine molekular-kinetische Deutung der Zusammenhänge sei in dieser Abhandlung nicht versucht.

Lediglich auf die Möglichkeit naheliegender Schlüsse von qualitativer Art sei hingewiesen, welche sich aus der Voraussetzung ergeben, daß $\Delta\Phi$ der den H-Brücken zugeordnete Energie-Term ist. Der in den Diagrammen Abb. 1 und 2 dargestellte lineare Abfall der molaren Energie-Größe $\Delta\Phi$ mit abnehmender Flächenkonzentration der funktionalen Ein-

heiten bedeutet: je kleiner das Molvolumen V , d. h. je größer der Anteil der in jedem Glied der homologen Reihe gleich großen funktionalen Einheit (z. B. OH) im Verhältnis zum Gesamtvolumen der betreffenden Molekel ist, um so mehr H-Brücken müssen gebrochen werden, damit ein Mol von Teilchen aus dem Inneren der Flüssigkeit an deren Oberfläche befördert werden kann; vermutlich werden hierbei vorzugsweise Polymer-Assoziate gespalten. Ist das Molvolumen V verhältnismäßig groß, also die Flächenkonzentration der funktionalen Einheiten (z. B. OH-Gruppen) klein — wie im Falle von n-C₈H₁₇OH, mit $V = 157$ cm³ —, so gibt die Energie der H-Brücken für das Entstehen der Oberflächenspannung rechnerisch keinen Ausschlag, und es gilt die Gl. (1); die $\Delta\Phi$ -Gerade in Abhängigkeit von $(z/V)^{2/3} \cdot 100$ ist bereits in die Abszisse eingemündet. Bei C₂H₅OH mit $V = 58$ cm³ beträgt der zum Brechen von H-Brücken bei der Ausbildung der Oberfläche erforderliche Energieanteil nur $\Delta\Phi = 0,83 \cdot 10^{10}$ erg Mol⁻¹ = 0,20 kcal Mol⁻¹, während der größte Teil der Energie-Änderung, nämlich $E_0 = 4,70 \cdot 10^{10}$ erg Mol⁻¹ = 1,1 kcal Mol⁻¹, auf Rechnung der Dispersionskräfte geht. Sogar bei Wasser mit $V = 18$ cm³ beträgt $\Delta\Phi$ zwar schon $10,02 \cdot 10^{10}$ erg Mol⁻¹ = 2,4 kcal Mol⁻¹, stellt aber immer noch höchstens einen Bruchteil ($\sim 30 - 40\%$) der Energie eines Mols von H-Brücken dar, und das bedeutet, daß beim Herausheben eines Mols von Molekeln aus dem Inneren an die Flüssigkeitsoberfläche nur ein Teil der möglichen H-Brücken gebrochen wird. Setzt man die Geltung des linearen Zusammenhanges noch auf kleinere Molvolumina V weiter fort, so sollte im Grenzfalle $V \sim 5$ cm³, d. h. für das sich auf Grund der Molekular-Refraktion ergebende Molvolumen des gebundenen Wasserstoffs, nahezu die gesamte Energie der zwischenmolekularen Wechselwirkung in Wasserstoff-Brücken konzentriert sein. Im Sinne von (4) ergibt sich dann für ein Mol von Hydroxyl-Gruppen in Alkoholen $\Delta\Phi \sim 4,1$ kcal Mol⁻¹; die Literatur nennt Experimental-Werte für die Energie von Wasserstoff-Brücken der (OH)-Gruppen von Alkoholen zwischen 3 und 6 kcal/Mol und am häufigsten Beträge zwischen 4 und 5 kcal/Mol.

Für die Energie eines Mols von COOH-Gruppen in flüssigen Monocarbonsäuren ergibt die hier vorgeschlagene Extrapolation $\Delta\Phi \sim 3,6$ kcal Mol⁻¹. Die in der Literatur⁸ am meisten genannten Werte für

⁷ D. CHAPMAN, J. Chem. Soc. 1956, 225.

⁸ G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN⁵, S. 209—215.

die im Dampfzustande bestimmte Dissoziations-Energie für ein Mol Wasserstoff-Brücken der Dimeren von Monocarbonsäuren befinden sich im Bereich 7,0 bis 7,5 kcal Mol⁻¹. Nun ist zu berücksichtigen, daß in dem bekannten Sechser-Ring, aus welchem jedes Dimere der Monocarbonsäuren besteht, die Wasserstoff-Brücke infolge des besonders starken Resonanz-Effektes nach WIRTZ⁹ eine um etwa 2 kcal überhöhte Energie haben muß. Dimere aber kommen in reiner Flüssigkeit der Monocarbonsäuren nach den bereits erwähnten Ergebnissen von CHAPMAN überhaupt nicht vor. Die H-Brücken-Energie der in der Flüssigkeit existierenden Assoziate sollte also um etwa 2 kcal/Mol kleiner sein als diejenige der Dimeren in der Dampf-Phase. Wenn eine Anzahl von Dimeren in der Flüssigkeit auch bestehen sollte, so würden

doch vorzugsweise die Assoziate mit einer tieferen Energie der H-Brücken und nicht die Dimeren gespalten werden. Für die H-Brücken der Monocarbonsäuren in Flüssigkeit findet man in der Literatur Experimental-Werte von 4,6 und 6,0 kcal Mol⁻¹.

Auf Grund der Aufteilung der Oberflächen-Energie von Flüssigkeiten mit kooperativen Effekten in einen den Dispersionskräften und einen den Wasserstoff-Brücken zugeordneten Term und der unter Verwendung der nach Formel (2) berechneten Neigung der Geraden in Abb. 1 und 2 ergibt also die Schätzung Energie-Werte für Wasserstoff-Brücken, welche in den Streu-Bereich der „guten“ Experimentalwerte fallen.

Herrn Prof. Dr. K.-H. HELLWEGE verdanke ich die Ermöglichung ultrarot-spektroskopischer Messungen am Deutschen Kunststoff-Institut.

⁹ K. WIRTZ, Z. Naturforschg. **2a**, 264 [1947].

NOTIZEN

Inelastic Scattering of 14.6 MeV Neutrons to Excited States of ¹²C

M. TURK

Institute „Rudjer Bošković“ and Faculty of Science,
University of Zagreb, Yugoslavia

(Z. Naturforschg. **22a**, 411—413 [1967]; received 11 January 1967)

Angular distributions of 14.6 MeV neutrons inelastically scattered to the 9.64 MeV, 10.84 MeV and 11.83 MeV levels of ¹²C have been measured by the nuclear emulsion technique. The distributions have been compared with the theoretical distributions calculated on the basis of the HAUSER-FESHBACH model with transmission coefficients obtained from the optical model potential.

The angular distribution of 14 MeV neutrons inelastically scattered to the first excited state of ¹²C has been extensively studied by many authors. Similar measurements on higher excited states give less accurate results owing to the small cross sections. As pointed out by RETHMEIER et al.¹ experimental results should be compared carefully because the cross section depends on the incident energy. Most of the angular distribution measurements for the 9.64 MeV level were performed at an incident neutron energy of 14.1 MeV (refs. ²⁻⁶). They all show a general decrease at large

scattering angles. The angular distribution measured at an incident energy of 14.5 MeV (ref. ⁷) is different in shape and on the average larger by a factor of two. A minimum at 90° appears in the angular distribution of neutrons scattered to the 10.1 MeV level⁴. Above this excitation energy angular distributions of inelastically scattered neutrons to separate levels have not been measured. The measurements of SINGLETARY and WOOD² attributed to unresolved levels at 10.8 MeV, 11.1 MeV and 11.8 MeV excitation energy show an isotropic distribution.

In the present work the angular distributions of inelastically scattered neutrons to the 9.64 MeV, 10.84 MeV and 11.83 MeV level of ¹²C have been measured. The results have been compared with the HAUSER-FESHBACH model for the statistical decay of the compound nucleus.

1. Experimental Procedure

14.6 MeV neutrons were produced by the ³T(d,n)⁴He reaction using a magnetically analysed beam of deuterons from the COCKCROFT-WALTON accelerator at the Institute „Rudjer Bošković“⁸. The emerging neutron beam was collimated by a shield with a conical collimator hole. The shield was made of 20 cm iron and

¹ J. RETHMEIER, C. C. JONKER, M. RODENBURG, J. HOVENIER, and D. VAN DER MEULEN, Nucl. Phys. **38**, 322 [1962].

² J. B. SINGLETARY and D. E. WOOD, Phys. Rev. **114**, 1595 [1959].

³ M. HEYMAN, H. JÉRÉMIE, J. KAHANE, and R. SENÉ, J. Phys. **21**, 380 [1960].

⁴ J. ROTURIER, PHAM KHAC HAM, M. BOURET, and G. Y. PETIT, J. Phys. **24**, 811 [1963].

⁵ R. L. CLARKE and W. G. CROSS, Nucl. Phys. **53**, 177 [1964].

⁶ G. A. GRIN, C. JOSEPH, J. C. ALDER, B. VAUCHER, and J. F. LOUDE, Helv. Phys. Acta **39**, 214 [1966].

⁷ J. DUCLOS, M. DUBUS, P. PERRIN, I. SZABO, and R. BOUCHEZ, Rapport C.E.A. 2216 [1962]; Nucl. Phys. **43**, 628 [1963].

⁸ M. PAČIĆ, K. PRELEC, P. TOMAŠ, M. VARIČAK, and B. VOŠICKI, Glasnik Mat.-Fiz. Astr. **12**, 269 [1957]. — B. ANTOLKOVIĆ, M. PAČIĆ, K. PRELEC, and P. TOMAŠ, Glasnik Mat.-Fiz. Astr. **15**, 61 [1960].