

Baustein des Polymerisats gehören³⁹⁾, eine Ansicht, die bei konjugierten Ketten und aromatischen Ringen⁴⁰⁾ schon vermutet worden ist, experimentell aber noch nicht bewiesen werden konnte. Daß auch bei derartig lockeren, d. h. leicht knüpfbaren und ebenso leicht wieder trennbaren Bindungen wie bei dem vorliegenden Farbstoffpolymerisat eine Umordnung von Elektronenbahnen und gemeinsame Elektronen oder mindestens leichter Energieaustausch in

³⁹⁾ Über die Unterlagen hierzu werden wir an anderer Stelle mit L. Kandler u. H. Ecker berichten.

⁴⁰⁾ E. Hückel, I. c.

Frage kommen, legt die Vermutung nahe, daß wir hier eine Vorstufe der eigentlichen hauptvalenzmäßigen Bindung im Polymerisationsvorgang gefaßt haben.

Wir stehen zwar erst am Anfang der Verwendung der Absorptionsspektren zur Aufklärung der Nebenvalenzkräfte. Die angeführten Beispiele berechtigen aber zu der Hoffnung, daß wir auf dem beschrittenen Wege zur weiteren Klärung von Erscheinungen wie kolloidaler Zustand, Katalyse und Polymerisationsvorgänge kommen werden, die gerade heute im Vordergrund des Interesses stehen. [A. 18.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Sitzung am 27. Januar 1937 in der T. H. Berlin.

Prof. Dr. P. Debye, Berlin-Dahlem: „Dielektrische Eigenschaften und quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten.“

Die Molekularpolarisation $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$ ist bei Flüssigkeiten im allgemeinen viel kleiner als bei Gasen. Sie ist bei Gasen als Wirkung zweier Effekte verständlich: einem Polarisationsanteil und einem Orientierungsanteil. Da anzunehmen ist, daß der Polarisationseffekt in beiden Zuständen nicht sehr verschieden sein kann, wird man die Veränderung der Molekularpolarisation durch eine Änderung des Orientierungsanteils erklären müssen. Diese Auffassung wird auch dadurch nahegelegt, daß die Molekularpolarisation bei dipollosen Stoffen, wo der vom elektrischen Moment abhängige Orientierungseffekt verschwindet, für beide Aggregatzustände gleich groß gemessen wird. Die Veränderung des Orientierungsanteiles beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit wird dadurch verursacht, daß ein Molekül der Flüssigkeit wegen der von Nachbarn ausgeübten Kräfte sich nicht mehr so frei drehen kann wie ein Gasmolekül. Es wird also eine auch von der Umgebung des Moleküls abhängige Gleichgewichtslage des Moleküls vorhanden sein, und man wird Arbeit aufwenden müssen, um das Molekül aus dieser Gleichgewichtsorientierung herauszubringen. Dieser Arbeitsaufwand wird im allgemeinen eine komplizierte Funktion des Winkels sein, um den es aus der Gleichgewichtslage gedreht wird. Um wenigstens das Charakteristische an dem Einfluß der Nachbarmoleküle zu erfassen, macht Vortr. für diese Funktion einen einfachen Ansatz (1. Glied einer Reihe nach Kugelfunktionen). Dann ergibt die Berechnung der Molekularpolarisation auf Grund dieser Vorstellung, daß man die Formel für Gase auf Flüssigkeiten übertragen kann, wenn man den Orientierungsanteil mit einem Reduktionsfaktor R (R ist stets kleiner als 1) multipliziert. In diesen Reduktionsfaktor geht außer der Temperatur noch die (zunächst unbekannte) Zunahme der potentiellen Energie bei Auslenkung des Moleküls aus der Ruhelage ein. Durch Auswertung von Messungen der Molekularpolarisation nach obigen Ansätzen lassen sich Werte für diese potentielle Energie errechnen. Der Vergleich dieser Werte mit solchen, die dieselbe Energiegröße in ganz anderem Zusammenhang (Messungen über den Kerreffekt) zu berechnen gestatten, führt zu einer verhältnismäßig guten Übereinstimmung und beweist damit die Brauchbarkeit des oben gemachten Ansatzes. Der Bewegungszustand der Moleküle in der Flüssigkeit ist also als eine behinderte Orientierungsmöglichkeit der Moleküle verständlich.

Aussagen über das Verhalten der Moleküle in Flüssigkeiten ergeben sich ferner aus Messungen der Lichtstreuung bei gleicher Wellenlänge des einfallenden und des gestreuten Lichtes („Rayleigh-Streuung“). Bei Gasen wirkt sich die Wärmebewegung der Moleküle infolge Dopplereffekts in einer Verbreiterung der Rayleigh-Linie (im Spektrum unverschobene Linie des gestreuten Lichts) aus, beim festen Körper dagegen in einer Dublettaufspaltung, wie Brillouin¹⁾ gezeigt hat. Aus dem Verhalten einer Flüssigkeit in dieser Beziehung sollte sich entscheiden lassen, ob sie in ihrer Struktur mehr einem Gas

oder mehr einem festen Körper ähnlich ist. Die Messung E. Groß, E. H. L. Meyer und W. Ramm²⁾) ergab das Auftreten eines Triplets. Es lag die Annahme nahe, daß es sich um eine Überlagerung der Effekte am Gas und am festen Körper handelt. Landau und Placzek³⁾ berechneten die Rayleigh-Streuung unter der Annahme, daß die Flüssigkeit einen nicht ideal starren festen Körper darstellt, und zeigten, daß man unter dieser Voraussetzung ein Triplet erhalten muß, bei dem die äußersten Komponenten gleich intensiv sind und bei dem die Intensität der Außenlinie zu der der Mittellinie sich verhält wie $c_p/(c_p - c_v)$. Innerhalb der Beobachtungsfehler stimmten die Versuchsergebnisse^{3a)} mit dieser Aussage überein. Um aber ein experimentum crucis für diese Theorie zu haben, wurde die Lichtstreuung an Wasser bei 4° untersucht, weil bei dieser Temperatur $c_p = c_v$, also $c_p - c_v = 0$ ist. Man beobachtete in diesem Fall tatsächlich keine Mittelkomponente (Intensität der Mittelkomponente = 0), also ein Dublett (K. Birus). Die Flüssigkeiten verhalten sich demnach in bezug auf die Lichtstreuung wie ein nicht ganz starker fester Körper.

Über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten erhält man Aussagen aus Messungen der Röntgenstrahlstreuung an Quecksilber⁴⁾ (die einatomige Flüssigkeit ist besonders günstig, weil hier die komplizierten Orientierungseffekte von Molekülen fortfallen): für die Entfernung zweier benachbarter Atome in der Flüssigkeit ergeben sich ganz bestimmte wahrscheinlichste Werte. Die Atome einer Flüssigkeit liegen also durchaus nicht so ungeordnet wie in einem Gas, sondern ihre Anordnung ist der eines Raumlattices ähnlich, bei dem es auch abwechselnd wahrscheinliche und unwahrscheinliche Entfernung gibt. Von der Struktur einer Flüssigkeit wird man sich ein Bild wohl in dem Sinne zu machen haben, daß in der Nachbarschaft eines herausgegriffenen Atoms die umliegenden Atome ziemlich regelmäßig angeordnet sind und daß diese Regelmäßigkeit erst über größere Entfernung allmählich verlorengeht („Verwackelter Kristall“).

Schließlich liefern auch die Messungen der Hochfrequenzverluste einen Beitrag zur Kenntnis vom Verhalten der Moleküle in Flüssigkeiten; Dipolmoleküle stellen sich nämlich jederzeit in Richtung des Feldes ein, so daß sich eine solche Flüssigkeit infolge der inneren Reibung im Hochfrequenzfeld erwärmt. Die Theorie der Hochfrequenzverluste unter Berücksichtigung der von den Nachbarmolekülen ausgeübten Kräfte gibt die beobachteten Erscheinungen in großen Zügen richtig wieder.

Sitzung am 10. Februar 1937 in der T. H. Berlin.

Prof. G. Hertz: „Der Vorgang der Zündung einer Glimmentladung.“ (Nach Untersuchungen von R. Schade.)

Vortr. behandelt den Zündverzug bei Glimmentladungen, der in Abhängigkeit von verschiedenen Größen von R. Schade untersucht wurde. Der erste Teil betrifft Feststellungen über die Aufbauzeit einer Glimmentladung, im zweiten Teil werden Versuche besprochen, die eine Veränderlichkeit von γ (Auslösungskeoeffizient von Sekundärelektronen durch positive Ionen an der Kathode der Glimmentladung) mit der Feldstärke an der Kathode gezeigt haben.

¹⁾ E. Groß, Z. Physik **68**, 685 [1930]; E. H. L. Meyer u. W. Ramm, Physik. Z. **38**, 270 [1932].

²⁾ L. Landau u. G. Placzek, Physik. Z. Sowjetunion **5**, 172 [1934].

³⁾ K. Birus, Physik. Z. **37**, 548 [1936].

⁴⁾ P. Debye u. H. Menke, Physik. Z. **31**, 797 [1930]; H. Menke, ebenda, **33**, 593 [1932].

¹⁾ M. L. Brillouin, Ann. Physique **17**, 88 [1922].

Gemessen wird der Zündverzug mit Hilfe der Aufladung eines Kondensators, die im Augenblick der Spannungsanlegung an die Entladungsstrecke beginnt, wobei dann die Spannung am Kondensator im Augenblick der Zündung ein Maß für den Zündverzug darstellt. Um konstante Vorbedingungen zu schaffen, wird vor den Versuchen über längere Zeiten eine Glimmentladung in bestimmtem Zeitabstand abwechselnd erzeugt und wieder gelöscht.

Für Wasserstoff und Stickstoff zeigte sich ein starker Einfluß des Tageslichtes, bei Ausschluß des Tageslichtes blieb in diesen beiden Gasen ein Zündverzug von statistisch verteilter Größe übrig. Wesentlich andere Resultate ergaben sich in Neon: Kein wesentlicher Einfluß des Lichtes, eine starke Überspannungsabhängigkeit, statistischer Zündverzug erst bei großen Überspannungen (für Zündverzug kleiner als 10^{-3} s), bei kleinen Überspannungen dagegen ein Zündverzug von scharf definierter Größe. Dieser streng reproduzierbare (nicht statistische) Zündverzug nimmt mit abnehmender Überspannung außerordentlich stark zu; bei etwa $1/100$ V Überspannung beträgt er 1 s. Diese Erscheinung des nicht-statistischen Zündverzugs und seine Abhängigkeit von der Überspannung läßt sich allein auf Grund der Annahme wiedergeben, daß dieser Zündverzug die wohldefinierte Zeit des Aufbaues einer Townsend-Entladung darstellt ohne Mitwirkung von Raumladungen. Der primäre Auslösungsvorgang eines Elektrons an der Kathode ist dabei in Neon weder durch Licht bedingt, wie die geringe Abhängigkeit von der Lichteinstrahlung zeigt, noch durch Höhenstrahlung, die einen statistischen Zündverzug bedingen würde; dieser Primärorgang muß vielmehr direkt mit den Eigenschaften der Kathodenoberfläche selbst zusammenhängen, ohne daß sich aus den vorliegenden Versuchsergebnissen über den Mechanismus dieser Auslösung weitere Aussagen machen lassen.

Die weiteren in ihren Ergebnissen ausführlich wiedergegebenen Versuche beziehen sich auf ein Stromstärkengebiet, wo die Townsend'sche Formel $\gamma(e^{ad}-1) = \mu$ zwar noch gilt, wo aber die Raumladungen schon eine Rolle spielen. Bei Bestrahlung mit Licht ergab sich stets eine Herabsetzung der Zündspannung⁵⁾. Die vom Licht z. B. an der Kathode befreiten Elektronen erzeugen im Gasraum Ionen, die bei ihrer Wanderung zur Kathode vor dieser eine positive Raumladung bilden. Diese Raumladung verzerrt die zwischen den Elektroden liegende, zunächst lineare Spannung in dem Sinne, daß an der Kathode eine größere Feldstärke entsteht. Die bisherige weitere Erklärungsweise ging nun davon aus, daß diese Feldstärkenänderung eine Vergrößerung des mittleren Ionisierungsvermögens der Elektronen (α) nach sich zieht, wodurch in der obigen Gleichung $\mu > 1$ wird und damit ein Aufschaukelungsvorgang eintritt, der schließlich zur Zündung der Glimmentladung führt. Demgegenüber hat bereits früher Rogowski eine Änderung des Faktors γ in der oben angegebenen Townsend'schen Beziehung (γ = Auslösekoefizient von Elektronen durch positive Ionen an der Kathode) in Betracht gezogen, der bisher stillschweigend als völlig konstant vorausgesetzt wurde. Die vom Vortr. wiedergegebenen Versuchsergebnisse von R. Schade entscheiden im vorliegenden Fall eindeutig zugunsten des Vorschlags von Rogowski. Sie ergeben eine merkliche Zunahme von γ mit Erhöhung der Feldstärke an der Kathode von der Größenordnung 1% pro 1 V/cm.

Sitzung am 17. Februar 1937 in der T. H. Berlin.

Joh. Picht: „Zum Phasenkontrastverfahren von Zernike.“

Bei mikroskopischen Untersuchungen kann der Fall eintreten, daß das Objekt in allen seinen Teilen in gleicher Weise lichtdurchlässig ist, daß also nur eine gleichmäßig helle Fläche wahrgenommen wird, obwohl das Objekt kein völlig homogenes Gebilde darstellt. Dieser Fall tritt z. B. oft in der Biologie auf, und es gibt verschiedene Methoden, um diese Schwierigkeiten zu überwinden, z. B. das Einfärben von Objekten. Hier scheint das Phasenkontrastverfahren nach Zernike⁶⁾ prinzipiell eine neue Möglichkeit zu eröffnen, die, wenn sie sich bewährt, besonders in bezug auf die Einfachheit der Handhabung die

⁵⁾ R. Schade, Naturwiss. 24, 813 [1936].

⁶⁾ Physik. Z. 36, 848 [1935] u. Z. techn. Physik 16, 454 [1935].

bisher bekannten Methoden übertreffen würde. Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist folgender: Beim Durchgang des Lichts durch ein an allen Stellen gleich durchlässiges Objekt braucht die gesamte Beeinflussung des Lichts an allen Stellen nicht gleich gewesen zu sein, wenn auch die Absorption überall die gleiche war: es kann sich nämlich beim Durchgang durch verschiedene Stellen des Objekts die Phase des Lichts in verschiedener Weise geändert haben. An der Stelle, an der nach der bekannten Abbeschen Theorie im Strahlengang sonst die erste Beugungsfigur (das sichtbare „Amplitudengitter“) zu beobachten ist, entsteht dadurch unsichtbar ein „Phasengitter“, dessen phasenmäßige Beeinflussung zu einer Änderung des entstehenden Bildes führen kann, ebenso wie die intensitätsmäßige Beeinflussung des „Amplitudengitters“ bekanntlich Bildänderungen zur Folge hat. Während alle Stellen des reinen Amplitudengitters gleiche Phase haben, ist beim Phasengitter die Phase des Beugungsbildes nullter Ordnung gegen die Phase aller anderen Teile des Phasengitters um eine Viertelwellenlänge verschoben. Man kann also das Phasengitter in seiner Auswirkung in ein Amplitudengitter verwandeln, wenn man durch irgendeinen Eingriff die Phasenverschiebung des Beugungsbildes nullter Ordnung wieder rückgängig macht. Dies hat Zernike durch kleine Glasplättchen erreicht, die an einer Stelle durch Abätzen ein klein wenig dünner gemacht sind und die an der Stelle, wo die Abbesche Beugungsfigur entsteht, in den Strahlengang eingeschoben werden. Nachdem Vortr. einige von Zernike auf diesem Wege hergestellte mikroskopische Aufnahmen gezeigt und erläutert hat, geht er auf seine eigenen theoretischen Untersuchungen über diesen Gegenstand näher ein, die besonders die Frage nach der Ähnlichkeitstreue der gelieferten Bilder betreffen. Die Rechnungen zeigen, daß bei periodischen Objekten völlig, bei nicht-periodischen Objekten weitgehend, wenn auch nicht quantitativ, Ähnlichkeitstreue Bilder entstehen. Die Phasenänderung des Beugungsbildes nullter Ordnung um eine Viertelwellenlänge ist allerdings noch mit einer gewissen Willkür behaftet, da die eigentliche Phasendifferenz sich zu $\lambda/4 + \Delta\phi$ berechnet, wobei $\Delta\phi$ für die einzelnen Teile des Phasengitters verschieden und nicht bekannt ist. Die willkürliche Verschiebung der Phase des Beugungsbildes nullter Ordnung um $\lambda/4$ wird also im allgemeinen aus einem reinen Phasengitter ein kombiniertes Phasen- und Amplitudengitter entstehen lassen.

Dasselbe Verfahren kann übrigens auch auf anderen Gebieten Verwendung finden, insbes. zeigt der Vortr. in einem Demonstrationsversuch die Anwendung auf die Schlierenmethode: eine Aufnahme nach dem Phasenkontrastverfahren liefert die gleiche Lage der Schlieren in einer Glassplatte wie die Schlierenmethode selbst, ohne daß das direkte Licht wie bei letzterer abgeblendet werden muß, also bei größerer Gesamtheitlichkeit des Bildes. Abschließend sei bemerkt, daß die Entwicklung des Phasenkontrastverfahrens nicht etwa dahin zielen kann, das gewöhnliche Mikroskop zu ersetzen, das „Phasenbild“ kann vielmehr bei genauerer Durcharbeitung zu einer wichtigen Ergänzung des Mikroskopbildes führen, da nach dieser Methode ganz neue Eigenschaften der zu mikroskopierenden Objekte sichtbar gemacht werden können.

E. Lau: „Erhöhung des Auflösungsvermögens von Mikroskop und Fernrohr.“

Die prinzipielle Grenze des Auflösungsvermögens für Mikroskop und Fernrohr ist bekanntlich gegeben durch die Größe der Beugungerscheinungen. Man kann hoffen, noch etwas weiter zu kommen, wenn man diese Beugungerscheinungen selbst in ihrer Größe durch irgendwelche Maßnahmen beeinflußt. Vortr. hat dies rein experimentell durch Einfügung von Blenden z. B. in den Strahlengang eines Fernrohrs versucht und bei geeigneter Stellung der Blende (in der Nähe des Objektivbreipunktes) und geeigneter Größe der Blende eine Steigerung des Auflösungsvermögens bis zu 70% festgestellt. Wesentlich bei diesen Versuchen ist, daß zunächst die Fehler der benutzten optischen Systeme auf ein Minimum herabgedrückt werden. Daß es sich nicht um physiologische Erscheinungen handeln kann, wurde durch besondere Versuche gezeigt und wird auch schon durch objektive Nachweismethoden (photographische Verfahren) ausgeschlossen. Das Ergebnis der Versuche zeigt Vortr. schließlich an mehreren Demonstrationsversuchen.