

Dahlemer wissenschaftliches Kolloquium.

31. Oktober 1946.

Prof. Dr. I. N. STRANSKI, Berlin-Dahlem: *Vorgänge an Kristalloberflächen.*

Die Vorgänge an Kristalloberflächen hat man theoretisch zu erfassen versucht mit Hilfe zweier wesentlich verschiedener Begriffsbildungen: Einerseits durch die spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien und andererseits durch die Abtrennungsarbeiten bzw. mittleren Abtrennungsarbeiten einzelner Molekeln. Vortr. umriß die Entwicklungsgrenzen beider Methoden und beleuchtete an Hand von Beispielen deren Vorzüge und Nachteile. Er besprach die Blockstruktur und deutete deren Entstehung in Einzelfällen als Folge der Molekelwanderung in der Adsorptionsschicht und der Verschiedenheit der Sattelenenergien an Kombinationskanten. (St.)

28. November 1946.

Prof. H. KALLMANN, Berlin-Dahlem: *Über den Mechanismus verschiedener Fluoreszenzen.*

Kristallphosphore und organische Leuchtstoffe unterscheiden sich dadurch, daß bei Einwirkung von Korpuskularstrahlen auf die ersteren fast die gesamte absorbierte Energie im Fluoreszenzspektrum wieder ausgestrahlt wird, im Gegensatz zu den organischen Stoffen, bei denen dies nur bei Licht bestimmter Wellenlänge der Fall ist.

Licht eines großen Wellenlängenbereiches erregt Kristallphosphore mit guter Quantenausbeute (~ 1), wobei die Fluoreszenz durch Spuren von Fremdmolekülen hervorgerufen wird. Die ausgesandten Spektren sind von diesen Beimengungen abhängig (weniger als $1/100$ % genügen), während die Erregung selbst nur durch das Grundmaterial des Kristalls bestimmt wird. Dasselbe gilt für die Erregung durch α -, β -, γ - oder Röntgenstrahlen. α -Teilchen z. B. geben ihre Energie im Kristall ab und heben die Elektronen auf den 1. angeregten Zustand. Die Energieausbeute, welche nur über die Fremdmoleküle als Emissionszentren wieder abgegeben werden kann, beträgt bei ZnS-CdS-Phosphoren 0,7—1; sie ist geringer bei Einstrahlung von Elektronen, Röntgen- und γ -Strahlen. Für CaWO₄ ist die Energieausbeute sehr gering, für organische Leuchtstoffe praktisch null, während bei letzteren die Lichtausbeute etwa 1 beträgt.

Leuchtstoffe, lassen sich, wenn sie mit α -Strahlen erregt wurden, verwenden, um eine photographische Verstärkerwirkung auszuüben, denn die α -Teilchen geben ihre große Energie schon in sehr dünnen Leuchtmassenschichten ab, nicht jedoch β -Strahlen. Große Verstärkung tritt auch unter Verwendung von Röntgenstrahlen (infolge starker Absorption) ein; merkwürdigerweise jedoch nicht bei γ -Strahlen. Bei ZnS-CdS nimmt das Fluoreszenzlicht (primärer Leuchtprozeß) in einer hyperbolischen, bei Zn₂SiO₄ annähernd in einer exponentiellen Funktion mit der Zeit ab. Ein Teil der Kristallphosphore, besonders ZnS-CdS, wird bei Bestrahlung ausgesprochen leitend (Photoleitfähigkeit). Durch die eingestrahlte Energie werden Elektronen in den 1. Anregungszustand gebracht, können aber nicht wieder in den unteren Zustand zurückfallen, sondern sammeln sich in einem erhöhten Energieband dem „Leitfähigkeitsband“, in welchem sie nach allen Seiten diffundieren können. Dabei können sie eingebaute Störatome treffen, von denen man annimmt, daß sie ein Elektron in den Grundzustand des Gitters abgeben können. Sie werden so ionisiert und können zur Ausstrahlung beitragen, vorausgesetzt, ein diffundierendes Elektron im angeregten Zustand ist in der Nähe. Der Abfall mit der Zeit ist hyperbolisch.

An organischen Stoffen betrachtet Vortr. die bereits von Hauser, R. Kuhn und E. Kuhn untersuchten Polyene, welche mit ihren konjugierten Doppelbindungen ein ausgesprochenes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum haben. Die Fluoreszenz rührt von den Doppelbindungen her (Wechselwirkung der Elektronen), denn Frequenz und Stärke der Spektren sind von der Zahl der Doppelbindungen abhängig. (Iso-methylbixin und Lycopin).

Das Fluoreszenzspektrum organischer Leuchtstoffe ist in seiner Gestalt unabhängig davon, welche Absorptionsbande angeregt wurde. Bei ihnen ist die Fluoreszenz nicht durch Fremdatome bestimmt. Während die Lage des Absorptionsspektrums vom Lösungsmittel abhängig ist, ist dies bei Emissionsspektren nicht der Fall (mit Ausnahme des CS₂). Wohl aber tritt eine Verschiebung des Spektrums im festen Zustande des Leuchtstoffes wegen der Wechselwirkung zwischen den Molekülen ein. In Lösung genügt eine Konzentration von weniger als 10^{-3} , um ein Absinken der Fluoreszenz zu bedingen; die Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den organischen Polyenen ist sehr gering, nicht jedoch die zwischen den Polymermolekülen selbst. Die Resonanzwirkung ist der Grund, warum bei Erhöhung der Konzentration eine Auslöschung der Fluoreszenz eintritt. Durch Elektronen und α -Teilchen werden organische Moleküle in Lösung nur wenig angeregt, da meist eine Anregung der Lösungsmittelmoleküle stattfindet. (N.)

12. Dezember 1946.

Prof. K. ÜBERREITER, Berlin-Dahlem: *Zu den Problemen des Aufbaues und der Elastizität von Makromolekülen.*

Da die Bauelemente der Makromoleküle durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind, eignen sich Elemente die zu heteropolarer Bindung neigen zum Aufbau von Makromolekülen wenig. Ein Kriterium für die Beweglichkeit von Makromolekülen ist die sog. „Einfriertemperatur“. Sie wird bis auf eine Genauigkeit von ± 3 — 4° durch die Aufnahme von Volumenkurven oder durch Messung der Temperaturleitfähigkeit — welche bei der Einfriertemperatur plötzlich abnimmt — gefunden. Mit der Größe der Molekel wächst sie bis zu einem oberen Grenzwert, z. B. bei Polystyrol bis zu 300 C-Atomen, und ist dann nicht mehr kettenlängenabhängig, sondern konstant. Die Kette ist so lang, daß bei thermischer Anregung die Bremsung der Einzelteile nur noch eine Verdrehung gegeneinander gestattet, welche unabhängig von der Kettenlänge ist und daher einen Grenzwert hat. Einzelne Haftstellen hindern dabei die Makromoleküle, sich als Ganzes zu bewegen. Unterhalb der Einfriertemperatur sind viele Haftpunkte vorhanden und fast keine beweglichen Kettenglieder; beim Erhitzen nimmt die Zahl der Haftpunkte ab, sodaß eine Bewegung der Kette möglich ist. Oberhalb der Fließtemperatur, die natürlich mit der Kettenlänge steigt, „schwimmen“ die Makromoleküle als Ganzes. Die Haftstellen können auch dadurch verschwinden, daß die Kohäsionskräfte durch Solvation abgesättigt werden („Weichmachung“).

Zwischenmolekulare Kräfte wachsen also mit der Kettenlänge, innermolekulare Kräfte sind dagegen kettenlängenunabhängig. Die Eigenart des makromolekularen Zustandes läßt sich durch das Auftreten eines neuen „Aggregatzustandes“ erfassen: „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ (Bereich zwischen Einfriertemperatur und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt). Bei hochpolymeren Stoffen treten im Gegensatz zu den „anpolymerisierten“ durch Anwachsen der zwischenmolekularen Kräfte hohe Fließtemperaturen auf. Die innermolekularen Kräfte werden schon bei viel tieferer Temperatur überwunden, so daß in dem Zwischenbereich der Temperaturen die Kettenglieder bereits gegeneinander arbeiten können, während die Bewegung der Makromoleküle noch festgelegt ist. Dieses Gebiet ist die Ursache der besonderen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe. Z. B. sind bei der Einfriertemperatur des Kautschuks (-60°) die innermolekularen Kräfte bereits überwunden, die zwischenmolekularen Kräfte jedoch noch vorhanden („Kautschukelastizität“). Erst bei höheren Temperaturen verschwinden die zwischenmolekularen Kräfte und die Substanz schmilzt.

„Mesomere“ Makromoleküle sind nicht in der Lage, kautschukelastische Stoffe zu bilden, da bei ihnen die Ketten sehr stabil sind und nicht die Möglichkeit besteht, die Bausteine gegenseitig zu verdrehen (Polyamidharze, Polymethylene). Substituenten bilden mechanische Angriffspunkte zum Verdrehen der Kette. Sogenannte „Innere Weichmachung“ tritt z. B. durch die schweren Benzolkkerne beim Polystyrol ein. Der Nachweis dieser Wirkung durch brückenartige Verknüpfung der Makromoleküle ist beim Mischpolymerisat Polystyrol-Polyvinylbenzol möglich. Dadurch wird die Einfriertemperatur bis zu einer Grenze, unterhalb der man zu stets festen Körpern kommt, die durch keinerlei Temperaturerhöhung in einen flüssigen oder plastischen Zustand gebracht werden können, herabgesetzt. Dies ist technisch von Bedeutung bei der Kautschukvulkanisation.

Der Vortr. erläutert sodann den Mechanismus der Elastizität. Er stellt die „Knäuelbildung“ nach W. Kuhn in Abrede und hebt hervor, daß die Vorstellung einer geraden Streckung und Parallelisierung des erstarrten Stoffes weitaus besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Die Kristallisation steht mit der elastischen Dehnung nicht im Zusammenhang. Die Bereitwilligkeit vieler makromolekularer Stoffe zur Kristallisation ist eine Eigenschaft der „mesomeren“ Makromoleküle infolge der Starrheit ihrer Kette. Polyäthylene sind beispielsweise nur kristallin und auch durch Einblasen der Schmelze in flüssige Luft nicht amorph zu erhalten. Auch Polyisocyanat neigt zur Kristallisation: schwerer kristallisiert Guttapercha, die durch Einblasen der Schmelze in flüssige Luft amorph erhalten wurde. Beim Kautschuk, der im Ganzen schwer kristallisiert, sind nach 24 stündiger Lagerung bei -15° die vorgeordneten Bereiche kristallisiert, ebenso bei Lagerung unter 120 Atm. Druck bei der gleichen Temperatur. Es kristallisiert also nur ein prädestiniertes Gebiet. (N.)

9. Januar 1947.

Prof. Dr. I. N. STRANSKI, Berlin-Dahlem: *Aktivierter Kondensation.*

Der Dampfdruck eines Kristalls kann in gewissen Sonderfällen beliebige (kleinere) Werte annehmen, falls dafür gesorgt wird, daß die Zusammensetzung des Dampfes ständig einer höheren Temperatur entspricht. Dieser Fall läßt sich beim Arsenolith realisieren.

Mit einem evakuierten und abgeschmolzenen Gefäß, das Arsenolith als Bodenkörper und eine Pt-Glühspirale enthält, kann man folgenden Versuch durchführen: Das Gefäß wird in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur auf 150 — 250° C eingestellt wird. Erhitzt man die Pt-Spirale auf über

700° C, so verschwindet der Arsenolith als Bodenkörper und erscheint an der heißeren Gefäßwand gegenüber der Spirale. Vortr. gab folgende Deutung: Die dissoziierten (aktivierten) Molekeln werden in der Adsorptionsschicht (infolge ihrer geringen Abgesättigung) angereichert, und zwar sowohl an fremden Oberflächen wie am arteigenen Kristall. Einerseits scheiden sich nach Erreichen einer gewissen Konzentration stets Arsenolith-Kristalle bzw. einzelne Netzebenen aus; andererseits vermindert die Adsorptionsschicht das Verdampfen des arteigenen Kristalls. (St.).

Prof. Dr. R. FRERICHS, Berlin-Dahlem: *Über die durch Röntgenstrahlen und Elektronen erzeugte elektrische Leitfähigkeit von Kristallen.*

Nach Lenard zeigen Phosphore ein Zusammenwirken von elektrischen und optischen Vorgängen, wobei bei geeigneten Leuchtstoffen die optische Ausbeute sehr gut sein kann. Vortr. hat sich mit Phosphoren befaßt, bei denen der optische Vorgang, die Emission, unterdrückt ist: „Unvollständige Phosphore“. Diese Stoffe, z. B. reines CdS (in Einkristallen aus Cd-Dampf und H₂S) werden bei Bestrahlung mit Röntgen-, α-, β- oder γ-Strahlen erheblich leitend, wie durch experimentelle Vorführung gezeigt wurde. Z. B. wurden Ströme von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ Amp. gemessen bei einem CdS-Einkristall mit aufgedampften Al-Elektroden (Gleichspannung 110 V), wenn von einer üblichen Röntgenröhre in etwa 5 m Entfernung ein gerichtetes Röntgenstrahlbündel (30 kV, 15 mA, 1,93 Å) einwirkte.

Diese neue Photozelle wird für viele Probleme in der Strahlenforschung brauchbar sein. Ihr Vorteil besteht in der äußerst schmalen, punktförmigen Fläche, so daß Spektrallinien direkt ausgemessen werden können. Weitere für zukünftige Forschungen wichtige Anwendungsgebiete dürften in der Messung von Röntgenintensitäten liegen (medizinische Dosimetrie) und in Schutzvorrichtungen gegen Röntgenstrahlen. Ferner kann man registrierende Spektrographen bauen, da die Intensitäten direkt aus den Stromstärken zu bestimmen sind; auch kann man die neue Photozelle zur Strukturanalyse heranziehen. Ein weiterer wichtiger Ausblick besteht in der möglichen Übertragung von Röntgenbildern, ein Problem, das sicher wichtig werden kann im Hinblick auf den Schutz des Arztes gegen Röntgenstrahlen.

Bei Einstrahlung von γ-Strahlen sind folgende Anwendungsgebiete erwähnenswert: Eichung von Radiumpräparaten, Grobstrukturuntersuchungen mit registrierenden Anordnungen, Bildwandler für γ-Strahlen.

Leitfähigkeitsmessungen bei Einwirkung von α- und β-Strahlen lassen sich bei kernphysikalischen Untersuchungen in Meß- und Kontrollanordnungen verwenden, ferner zur Bestimmung von geringen Stoffdicken und zur registrierenden Messung von Höhenstrahlen.

Aussprache: Prof. Kallmann betont die Tatsache, daß es sich bei den Erscheinungen um einen inneren Verstärkungseffekt handelt, da in dem Kristall eine große Verstärkung auftritt, wobei es sich jedoch wahrscheinlich

nicht um Stoßionisation handelt, sondern um eine echte Leitfähigkeit. **Vortr.** weist darauf hin, daß die Leitfähigkeit im sichtbaren und UV-Licht mit der Temperatur sinkt und nicht, wie bei Halbleitern, zunimmt und auch ZnS-CdS-Phosphore die Erscheinungen, allerdings schwächer als reines CdS, zeigen. (N.).

6. Februar 1947.

Prof. Dr. C. F. BONHOEFFER, Leipzig: *Erregbarkeit und Rhythmik anorganischer Systeme.*

Der Vortr. berichtete über Arbeiten, die er gemeinsam mit seinen Mitarbeitern über passives Eisen angefertigt hat. Eisendrähte mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt, in Salpetersäure der Dichte 1,4 mit einer monomolekularen Schicht von Eisenoxyd passiviert, wurden in derselben Salpetersäure-Konzentration einer kathodischen Reduktion unterworfen. Die hierbei auftretenden Potentialunterschiede gegenüber einer Kalomelektrode wurden oszillographisch registriert. Die Versuchsanordnung wurde so gewählt, daß man sowohl Stromstöße als auch Dauerströme in der Zelle fließen lassen konnte. Dabei zeigte sich, daß die Passivierung immer rückgängig gemacht werden konnte, sofern die Stromdichte bei Dauerstrom oder die Strommenge bei kurzzeitigen Stromstößen nicht einen gewissen für jeden Draht charakteristischen Schwellenwert, die Rheobase, überschritt. Im allgemeinen stiegen die Rheobasen mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt an. War jedoch die Rheobase überschritten, so stellte sich nach einem kurzen weiteren Absinken ein zunächst konstantes Potential ein. Beim Überschreiten des Schwellenwertes wurden die Drähte blank. Bei Dauerströmen zeigte sich nun, daß nach einer bestimmten Zeit das Potential wieder anstieg, seinen anfänglichen Wert überschritt und auf diesen absank. Hierauf wiederholte sich der geschilderte Vorgang im gleichen Rhythmus. Die Erklärung für die Erscheinung ist darin gegeben, daß beim Überschreiten der Rheobase das Eisen aktiv geworden ist und sich nun in der Salpetersäure auflöst, wobei salpetrige Säure entsteht, die wiederum Anlaß zur Bildung einer mit salpetriger Säure imprägnierten massiven Deckschicht gibt, das Aktivbleiben der Drähte verhindert und zum passiven Eisen zurückführt. Dieser Rhythmus zwischen dem Aktivieren und Repassivieren ist mit der Selbsterregung von elektrischen Schwingungen vergleichbar, wobei die Autokatalyse die Selbsterregung darstellen kann.

Aussprache: In der anschließenden Aussprache, an der sich die Herren *Stranski, Kallmann, Überreiter, Hellmuth Fischer und Warburg* beteiligten, wurde auf die Bedeutung der Untersuchung von Einkristalldrähten hingewiesen und die Frage aufgeworfen, ob die passivierende Schicht monomolekular sei, oder auch nur blockierte Stellen aufweisen könnte. Weiter wurde diskutiert, was eigentlich in unmittelbarer Nähe des Schwellenwertes (der Rheobase) vor sich gehe. Besonders wurde sowohl im Vortrag als auch in der Aussprache darauf hingewiesen, daß die Verbindungen zur Biologie mehr als formalen Charakter haben. — (Pl.). (69)

Rundschau

Eine neue Methode zur Bestimmung von Olefinen entwickelte *G. R. Bond*. Olefine reagieren mit N₂O₄ zwischen 40° und 210° C unter Bildung schwerer, ölliger Additionsverbindungen, die meist leicht flüchtig sind und von dem nicht reagierendem Anteil einer Mischung durch einfache Wasserdampfdestillation getrennt werden können. Den Additionsverbindungen, die wie bekannt, als Nitrosate oder Diniträre bezeichnet werden, wird die Konstitutionsformel 1 oder 2 zugeschrieben.



Die Abtrennung dieser Additionsverbindungen aus Gemischen kann auch durch alkoholische KOH und K₂S erfolgen, welche mit Nitrosaten Verbindungen bilden, die in 50%-Äthylalkohol löslich sind und so abgetrennt werden können. — Diese neue Methode hat sich besonders in der Erdölindustrie mit einer Genauigkeit von ± 1 bis 2% bewährt, weil sie besser vergleichbare Werte liefert als die Brom- und Jodzähl. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 92/696 [1946]). — W. (71)

Eine Tüpfelreaktion von Palladiumchlorid mit p-Fuchsin beschreiben *Philip West* und *E. S. Amis*. Bei einem pH von 2–4 reagiert p-Fuchsin mit Palladiumchlorid im Verhältnis 2 : 3, vermutlich unter Bildung eines Doppelsalzes. Es entsteht eine schwach bräunliche Färbung, bzw. ein Niederschlag. Die Empfindlichkeit der spezifischen Reaktion ist sehr groß. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 400 [1946]). — Bo. (35)

Eine Kjeldahl-Bestimmung ohne Destillation beschreiben *K. Marcali* und *W. Rieman*. Nach der normalen Zerstörung der Substanz wird die überschüssige Schwefelsäure mit etwa 10 q-Alkalilösung gegen Methylrot neutralisiert, wobei Zugabe von NaBr das Quecksilber als [HgBr₄]²⁻-Komplex in Lösung hält. Dann erfolgt die NH₃-Titration mit $\frac{n}{10}$ -NaOH gegen Phenolphthalein in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd. Die Urotropin-Bildung erfolgt so schnell, daß die Titration direkt ohne Überschuß von NaOH durchgeführt werden kann. Das Verfahren ist anwendbar für Nitratstickstoff und

organische Verbindungen jeden Stickstoffgehaltes. Es eignet sich besonders für Reihenuntersuchungen. Die Genauigkeit ist mit $\pm 0,1\%$ angegeben. Ba, Ca, Cu und Fe können Niederschläge bilden und so das Erkennen des Endpunktes bei der Titration erschweren. (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 709/710 [1946]). — W. (58)

Die Umwandlung von organischem Schwefel in H₂S läßt sich, wie *E. Field* und *C. S. Oldach* fanden, quantitativ durchführen, indem man flüchtige organische Verbindungen im Wasserstoffstrom bei 900° C über Aluminium leitet. COS, CS₂, CH₃SH, CH₃SCN und C₂H₅S wurden untersucht. Die Umwandlung des Schwefels läßt sich mit einer Genauigkeit von $\pm 4\%$ durchführen. In Verbindung mit einer empfindlichen H₂S-Bestimmung ist so die Analyse von Spuren organischer Schwefelverbindungen möglich. H₂S-Spuren in technischen Gasen und Lösungsmitteln wurden kolorimetrisch bestimmt; speziell zum Studium von Katalysator-Vergiftungen. Der Schwefelwasserstoff wird in kaustischer Lösung absorbiert und in Bi₂S₃ verwandelt. Die Konzentration der erhaltenen Suspension wird mit monochromatischem Licht in Spektrophotometer bestimmt. Spuren bis 7 γ werden mit einer Genauigkeit von 10% erfaßt, größere Proben mit 3%. Steht kein Spektrophotometer zur Verfügung, so wird H₂S als CdS in Gegenwart von Uranylionen gefällt und die Sulfid-Konzentration durch visuellen Vergleich im Chromometer analysiert. Diese Methode hat nur 1/4 der Empfindlichkeit der ersteren, ist aber Titrationmethoden noch überlegen. — (Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 665/669 [1946]). — W. (67)

Die Ytterblum-Abtrennung von den Seltenen Erden führen *T. Moeller* und *H. E. Kremers* durch, indem sie Yb³⁺-Ionen mit Natrium-Amalgam in saurer Lösung zu Yb-Amalgam reduzieren. In verdünnter Lösung ist die Stärke dieser Extraktion umgekehrt proportional der Koordinationstendenz des Anions und steigt in der Reihenfolge Citrat, Azetat, Formiat, Chlorid, Perchlorat. In stärkerer Konzentration bilden Perchlorat und Chlorid leicht einen stabilen Amalgamschlamm, so daß Formiat- und Azetat-Lösungen vorzuziehen sind, da sie eine schnelle Trennung der Amalgamschicht von der