

schiedlich. Während die grün leuchtenden Kristalle eine Abklingzeit von etwa 25 min hatten, dauerte diese bei den blau leuchtenden nur 15 sec. Die gelbe Lumineszenz dagegen verschwand sofort nach Abschalten der UV-Lichtquelle.

4. Leitfähigkeit der ZnS-Kristalle

Alle in den vorangegangenen Abschnitten genannten Kristalle zeigten bei Anregung mit Licht eine Leitfähigkeit. Dabei waren größere Unterschiede in der

Trägheit dieser Kristalle zu beobachten. Während die grün leuchtenden Kristalle mehrere Minuten (oft bis zu einer halben Stunde) bis zur Erreichung ihres maximalen Photostromes benötigten, war diese Zeit sehr viel kürzer bei den blau und gelb leuchtenden. Besonders wenig träge waren die unter 4 genannten Kristalle. Eine ausführliche Arbeit hierüber erscheint an anderer Stelle.

Frl. Dozent Dr.-Ing. habil. Liselott Herforth darf ich auch an dieser Stelle für sehr viele anregende Diskussionen und Hinweise meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zur Frage der Assoziation von Anilin

Von Erich Fischer

Institut für allgemeine Physik der Universität Ankara

(Z. Naturforschg. 9a, 904—905 [1954]; eingeg. am 12. August 1954)

Unter einer Reihe von Dipolflüssigkeiten, die wir auf Assoziation prüften durch Messung der dielektrischen Relaxationszeit $\tau(\text{eff})$ in Abhängigkeit von der Konzentration in CCl_4 ^{1, 2, 3} ergab das Beispiel des Anilins Schwierigkeiten bei der Deutung². Das lag im wesentlichen daran, daß die Messung von τ bei dieser Untersuchung (wegen der dann sich erhöhenden Fehlergrenzen) nicht bis zu extrem kleinen Konzentrationen fortgesetzt worden war und daher der nach der Konzentration Null extrapolierte Wert $\tau_0(\text{eff})$ für das von Wechselwirkung unbeeinflußte Molekül mit einer Unsicherheit behaftet blieb. Dagegen führte der genau bestimmbar auffallend kleine Wert τ für konzentriertes und reines Anilin zu der Feststellung, daß hier eine Assoziation zu „langlebigen Komplexen“ (d. h. solche mit einer Lebensdauer $> 10^{-8}$ sec, der Schwingungsdauer der angewandten Wechselspannung) auszuschließen war. Für die untersuchten kleineren Konzentrationen wurde die Möglichkeit, daß die gemessenen τ -Werte (gegenüber einem besonders klein annehmenden τ -Wert für extrem kleine Konzentrationen) infolge einer schwachen Assoziation zu langlebigen Komplexen erhöht sind, in der Diplomarbeit von Feßler (Tübingen 1951) erwähnt, aber in der gekürzten Veröffentlichung² wegen ihrer Unsicherheit nicht explizite ausgesprochen.

Davies⁴ bemerkte nun, daß neuere Ultrarot-Untersuchungen⁵ von Anilin in CCl_4 — im Unterschied zu entgegengesetzten oder zurückhaltenden Folgerungen anderer UR-Untersuchungen⁶ — zu einer Deutung im Sinne einer Assoziation der Anilinmoleküle führen. Allerdings können die betreffenden Autoren keine quantitativen Schlüsse (Assoziationsgrad) ziehen im Unterschied zu Davies selbst^{4, 7}, der aus der Verteilung

von Anilin zwischen CCl_4 und Wasser zu einer Angabe für die Gleichgewichtskonstante zwischen Monomeren und Dimeren und für die Assoziationsenthalpie gelangt.

Um die Folgerungen aus der Relaxationsuntersuchung zu präzisieren, haben wir inzwischen versucht, durch Messung bei sehr kleinen Konzentrationen den auf die Konzentration Null extrapolierten $\tau_0(\text{eff})$ -Wert für das Anilinmolekül mit der bei unserer Methode höchsten erreichbaren Genauigkeit zu bestimmen. Wie die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate zeigen, erfolgt

in CCl_4		in Benzol	
Konzentr. molar	$\tau(\text{eff}) \cdot 10^{11}$ sec	Konzentr. molar	$\tau(\text{eff}) \cdot 10^{11}$ sec
0,0602	$0,66 \pm 0,05$		
0,0347	$0,55 \pm 0,05$	0,0378	$0,52 \pm 0,05$
0,0215	$0,46 \pm 0,05$	0,0233	$0,40 \pm 0,05$
0,0134	$0,42 \pm 0,05$	0,0115	$0,30 \pm 0,10$
0,0060	$0,39 \pm 0,08$		
→ 0	$0,35 \{ + 0,12$ $- 0,35 \}$	→ 0	$0,3 \{ + 0,1$ $- 0,3 \}$

Tab. 1. Relaxationszeit $\tau(\text{eff})$ von Anilin in CCl_4 und Benzol (25 °C).

nun für Konzentrationen unterhalb 0,06-molar, wo früher noch $0,66 \cdot 10^{-11}$ sec gefunden wurde, deutlich ein Absinken der τ -Werte. Dasselbe Bild gibt eine Messung in Benzol, wo die Absolutwerte von τ etwas niedriger liegen als in CCl_4 , was dem bei starren Molekülen beobachteten 20-proz. Unterschied der τ -Werte in den beiden Lösungsmitteln entspricht. Für den auf Konzentration Null extrapolierten τ -Wert führen die Messungen in CCl_4 zu einem Wert $\tau_0(\text{eff}) = 0,35 \cdot 10^{-11}$ sec mit einer Fehlgrenze $+ 0,12 \cdot 10^{-11}$ nach oben und dem vollen Betrag des Meßwertes nach unten. Der gefundene kleine Wert ist mit der bisherigen Abschätzung

¹ E. Fischer, Z. Naturforschg. 8a, 168 [1953].

² E. Fischer u. R. Feßler, ebenda 8a, 177 [1953].

³ E. Fischer, ebenda 9a, 360 [1954].

⁴ M. Davies, Z. Naturforschg. 9a, 474 [1954].

⁵ N. Fuson, M.-L. Josien, R. L. Powell u. E. Utterback, J. Chem. Phys. 20, 145 [1952]; s. a. W. Gordy, J. Chem. Phys. 7, 167 [1939].

⁶ M. Freymann, Ann. chim. (11) 11, 11 [1939]; O. R. Wulf u. U. Liddel, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1064 [1935]; E. Kinsey u. J. W. Ellis, J. Chem. Phys. 5, 399 [1937]; A. M. Buswell, J. R. Dawning u. W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3252 [1939]; 62, 2759 [1940].

⁷ Vgl. Ann. Rep. Chem. Soc. (London) 43, 6 [1946].



zung⁸ eines Winkels von 40° zwischen der Richtung des Moments μ des Moleküls und der Bindung N-C_{ar}, um welche Rotation bzw. Umlenkung stattfinden kann, nicht verträglich. Denn in diesem Falle würde die mit dem Molekülrumpf starr verbundene Momentkomponente $\mu_f = \mu \cos 40^\circ$, für deren Orientierung (entsprechend dem Volumen des ganzen Moleküls) eine große Einzel-Relaxationszeit ($\tau_f = 1,1 \cdot 10^{-11}$) maßgebend ist, als Gewicht bei der Zusammensetzung der effektiven Relaxationszeit $[\tau_0(\text{eff}) = (\mu_f^2 \tau_f + \mu_r^2 \tau_r)/\mu^2]$ viel stärker eingehen als die bewegliche Komponente $\mu_r = \mu \cdot \sin 40^\circ$ mit ihrer kleinen Relaxationszeit τ_r und damit zu einem $\tau_0(\text{eff})$ -Wert von mindestens $0,65 \cdot 10^{-11}$ sec führen, den bisher die Messungen bis zu Konzentrationen von $0,06\text{-}m.$ herab nahelegten. Wenn man nun bei kritischer Sichtung der Momentwerte von *p*- und *m*-substituierten Anilinen, welche der Abschätzung des Winkels zugrunde gelegt wurden, die Substitutionen mit Halogenen (Cl, Br) wegen starken Mesomerie-Einflusses dieser Substituenten ausschließt, so führen die für die Abschätzung zuverlässigeren Momentwerte der *p*- und *m*-Toluidine zu einem Winkel von etwa 60° . Ein solcher Wert entspricht auch der Messung einer negativen Kerrkonstante für Anilin⁹. Er bedeutet zusammen mit dem kleinen τ_0 -Wert, daß im Anilinmolekül ein mesomerer Effekt im Sinne von Annäherung an eine ebene Konfiguration der Aminogruppe mit Doppelbindungscharakter der N-C_{ar}-Bindung nur schwach ausgeprägt sein dürfte. Da anderseits der Winkel nicht wesentlich größer als 60° sein kann und damit eine Momentkomponente von etwa $\mu_f = \mu \cos 60^\circ = \mu/2$ (als Gewicht $\mu_f^2/\mu^2 = 1/4$) mit der großen Relaxationszeit τ_f in die effektive Relaxationszeit $[\tau_0(\text{eff}) = 1/4 \tau_f + 3/4 \tau_r]$ eingehen sollte, so folgt damit für den angegebenen $\tau_0(\text{eff})$ -Wert $0,35 \cdot 10^{-11}$ sec, für den eine Fehlergrenze nach unten hin nicht bestimmbar war, nun ein Mindestwert $1/4 \cdot \tau_f$ von etwa $0,27 \cdot 10^{-11}$ sec. Die Fehlergrenze nach oben ($+0,12 \cdot 10^{-11}$) besagt dann, daß die Relaxationszeit τ_g für die Drehung bzw. Umlenkung des beweglichen Moments μ_r um die Bindung N-C_{ar} kleiner als $0,16 \cdot 10^{-11}$ sec ist ($2/\tau_r = 1/\tau_f + 1/\tau_g$).

Für die Frage nach einer Assoziation von Anilin bedeutet das Ergebnis folgendes: Der kleine $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ -

Wert $0,36 \cdot 10^{-11}$ sec von reinem Anilin² (η, η_0 Viskosität von Anilin und CCl₄) liegt bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht unter dem τ_0 -Wert für unendliche Verdünnung, sondern ist diesem für das nichtassoziierte Molekül maßgebenden Wert etwa gleich. Die Notwendigkeit besonderer Erklärungen^{2, 4, 10} entfällt. Zwanglos ergibt sich jetzt die bereits² auf Grund des Resultats für reines Anilin formulierte Aussage, daß Assoziation zu langlebigen Komplexen hier nicht stattfindet (es sei denn mit einer Lebensdauer, die durch die Relaxationsmessung nicht mehr erfaßt wird). Man findet übrigens auch bei stark assoziierenden Molekülen zur reinen Dipolflüssigkeit hin einen Abfall auf einen verhältnismäßig kleinen $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ -Wert, was man durch eine starke Abnahme der Lebensdauer der Assoziate beschreiben kann^{1, 3}. Die Erhöhung von $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ gegenüber $\tau_0(\text{eff})$ in dem Zwischenbereich von etwa $0,02\text{-}m.$ bis zur konzentrierten Lösung kann als eine schwache Assoziation von Anilin zu langerlebigen Komplexen gedeutet werden. Für quantitative Aussagen (Assoziationsgrad) ist der beobachtete Effekt zu gering. Die Erhöhung (auf $0,66 \cdot 10^{-11}$) erreicht noch nicht den Wert $\tau_f = 1,1 \cdot 10^{-11}$ für ein Einzelmolekül vom Volumen des Anilins mit starrem Dipolmoment, und es läßt sich der Zusammenhang zwischen dem Grad der Assoziation und einer durch sie bedingten Einschränkung der ursprünglich großen Beweglichkeit der Momentkomponente μ_r des Anilinmoleküls nicht übersehen. Der gefundene Effekt kann nun weder als Widerspruch noch als Bestätigung der bisher einzigen quantitativen Angabe^{4, 7} über eine Assoziation von Anilin (aus der Verteilung zwischen H₂O und CCl₄) angesehen werden. Es bleibt abzuwarten, ob gegenüber jener Aussage und der jetzt soweit wie möglich präzisierten der Relaxationszeit-Messung die Ultrarotuntersuchungen in diesem schwierigen Fall zu genauen und sicheren quantitativen Schlüssen werden gelangen können. Beim Vergleich der Ergebnisse muß man sich vergegenwärtigen, daß die UR-Untersuchung im Prinzip eine Bildung von Assoziationskomplexen bis zu kleinerer Lebensdauer herab verzeichnen kann, als die Relaxationsuntersuchung im m- bis cm-Gebiet noch zu erfassen vermag.

⁸ O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys. Bd. 6 I, S. 365 (1935).

¹⁰ E. Fischer, Z. Phys. 127, 49 [1949].

Die Wirkungsquerschnitte für den Stoß K-Zn und K-Hg bei Streumessungen an dicken und dünnen Atomstrahlen

Von W. Jawtusch, R. Jaeckel und G. Schuster
Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 9a, 905–906 [1954], eingeg. am 6. August 1954)

Sollen bei Streumessungen an gekreuzten Atomstrahlen aus solchen Atomarten, für die das starr-elastische Kugelmodell nicht gilt, die nach der Quantentheorie zu erwartenden großen Wirkungsquer-

schnitte wirklich gemessen werden, so muß die Apparatur ein sehr hohes Auflösungsvermögen haben. Das erfordert einmal einen dünnen, scharf begrenzten Strahl, und außerdem muß man dafür Sorge tragen, daß Atome, die unter kleinen Winkeln abgelenkt werden, als gestreute Teilchen gezählt und nicht als ungestreut in dem geschwächten Primärstrahl mit erfaßt werden. Bei unseren bisherigen Versuchen¹ waren diese Voraussetzungen erfüllt. Aus den Messungen an dünn-

¹ W. Jawtusch, R. Jaeckel u. G. Schuster, Z. Naturforsch. 9a, 475 [1954].