

zung⁸ eines Winkels von 40° zwischen der Richtung des Moments μ des Moleküls und der Bindung N-C_{ar}, um welche Rotation bzw. Umklappung stattfinden kann, nicht verträglich. Denn in diesem Falle würde die mit dem Molekülumpf starr verbundene Momentkomponente $\mu_i = \mu \cos 40^\circ$, für deren Orientierung (entsprechend dem Volumen des ganzen Moleküls) eine große Einzel-Relaxationszeit ($\tau_i = 1,1 \cdot 10^{-11}$) maßgebend ist, als Gewicht bei der Zusammensetzung der effektiven Relaxationszeit $[\tau_0(\text{eff}) = (\mu_i^2 \tau_i + \mu_r^2 \tau_r) / \mu^2]$ viel stärker eingehen als die bewegliche Komponente $\mu_r = \mu \sin 40^\circ$ 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-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 andererseits der Winkel nicht wesentlich größer als 60° sein kann und damit eine Momentkomponente von etwa $\mu_i = \mu \cos 60^\circ = \mu/2$ (als Gewicht $\mu_i^2/\mu^2 = 1/4$) mit der großen Relaxationszeit τ_i in die effektive Relaxationszeit $[\tau_0(\text{eff}) = 1/4 \tau_i + 3/4 \tau_r]$ 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 $1/4 \cdot \tau_i$ 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. Umklappung des beweglichen Moments μ_r um die Bindung N-C_{ar} kleiner als $0,16 \cdot 10^{-11}$ sec ist ($2/\tau_r = 1/\tau_i + 1/\tau_g$).

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 nichtassozierte 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 Assoziante beschreiben kann^{1,3}. Die Erhöhung von $(\tau/\eta) \cdot \eta_0$ gegenüber $\tau_0(\text{eff})$ in dem Zwischengebiet von etwa 0,02-m. bis zur konzentrierten Lösung kann als eine schwache Assoziation von Anilin zu längerlebigen 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 $\tau_i = 1,1 \cdot 10^{-11}$ 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).

⁹ Nach einem frdl. Hinweis v. G. Klages: A. Lippmann, Diss. Leipzig 1912.

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. Jawtuschk, 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 dünnen

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



nem Strahl [Sammelspalt (4), $d=0,05$ mm] (obige Arbeit¹, Abb. 1) ergaben sich sehr große Wirkungsquerschnitte (unter Mitberücksichtigung der Ablenkungen unter sehr kleinen Winkeln).

Um die so gemessenen großen Wirkungsquerschnitte zu kontrollieren, wurde die Apparatur derart verändert, daß die unter kleinen Winkeln abgelenkten Atome nicht mehr als gestreut gezählt, sondern im Streustrahl mit erfaßt wurden. (Als Streustrahl ist hier und im folgenden immer der nach der Streuung geschwächte Primärstrahl gemeint.) Der Wert für die aus diesen Messungen ermittelten Wirkungsquerschnitte muß daher nahe an dem klassischen liegen (starrelastisches Kugelmodell). Hierzu wurde in der Apparatur nur an Stelle des 0,05 mm breiten Sammelspaltes (4) (obige Arbeit¹, Abb. 1) ein 1,6 mm breiter Spalt gesetzt und der Vorspalt (3) weggelassen, so daß nun die Streuung an *dickem* Strahl durchgeführt wurde. Dabei bleiben alle unter kleinen Winkeln abgelenkten Atome im Bereich oder in der unmittelbaren Umgebung des Streustrahles.

Die Auswertung der Messungen erfolgte auf die gleiche Weise wie früher¹ angegeben. Das Verhältnis I/I_0 wurde aber nicht aus dem Verhältnis der Ordinaten in der Mitte des Strahls, sondern aus dem Verhältnis der Fläche des Streustrahls zu der des Primärstrahls gebildet. Diese Flächen repräsentieren die Gesamtzahl der ungestreut durchgegangenen bzw. der vorhandenen Atome. Bei dieser Methode werden alle in den Bereich des Streustrahls fallenden Atome, die unter kleinen Winkeln abgelenkt sind, als ungestreut gezählt.

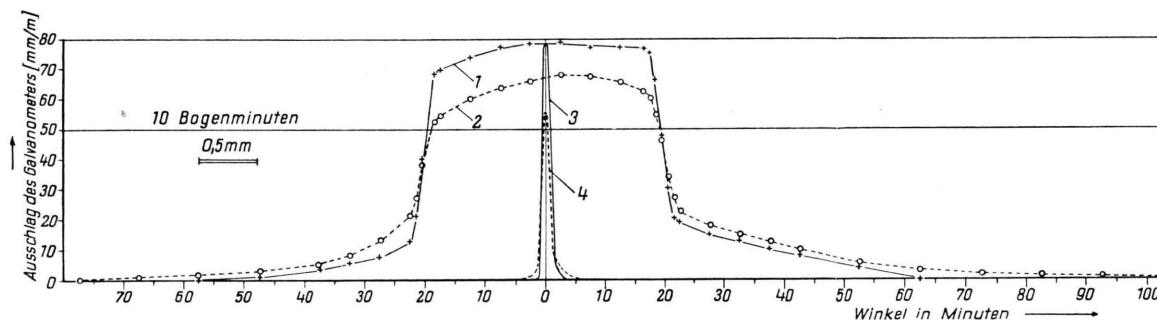


Abb. 1. Messungen mit *dickem* Primärstrahl: Kalium. Sammelspalt (4): Strahlbreite $d=1,6$ mm; Strahlhöhe $h=0,9$ mm. Kurve 1: Primärstrahl; Kurve 2: Streustrahl. Vergleichsmessungen mit *dünnem* Primärstrahl. $d=0,05$ mm, $h=0,9$ mm. Kurve 3: Primärstrahl; Kurve 4: Streustrahl. Sekundärstrahl: Hg; Restgasdruck: $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Ein kompensiertes Ionisationsmanometer für Vakuummessungen hoher Relativgenauigkeit

Von J. W. Hiby und M. Pahl

Forschungsinstitut Verfahrenstechnik an der Technischen Hochschule Aachen u. Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. 9a, 906—907 [1954]; eingeg. am 6. August 1954)

Zur Messung des Gasdruckes mit dem Ionisationsmanometer wird ein bestimmter Emissionsstrom in der Meßröhre eingestellt und der dabei erzeugte Strom

Abb. 1 zeigt als ein Beispiel die Streuung von Kalium an Quecksilber mit dem *dicken* Strahl. Die oberste Kurve 1 ist die Primärkurve, die untere 2 die Streukurve. Zum Vergleich ist in der gleichen Abbildung die Messung der Streuung Kalium-Quecksilber bei *dünnem* Strahl (Kurven 3 und 4) eingetragen.

Die aus den Messungen errechneten Werte zeigt Tab. 1. Auch hier sind zum Vergleich die Wirkungsquerschnitte, die sich bei der Messung am dünnen Strahl früher ergeben haben, mit eingetragen.

Stoßpartner	Stoßradius* $r_{1,2}$ in Å	
	dickem Strahl	dünnem Strahl
K — Zn	4,5	44
K — Hg	4,7	27

* Der Meßfehler beträgt für alle Stoßradien etwa 10 %.

Tab. 1.

Genauere Einzelheiten über die durchgeführten Versuche und eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt gemeinsam mit den Versuchen am dünnen Strahl in Kürze an einer anderen Stelle.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen haben die vorliegenden Untersuchungen dankenswerterweise durch Gewährung von Mitteln unterstützt.

positiver Ionen durch ein Galvanometer angezeigt. Die beiden Ströme sind sehr empfindlich gegen kleinste Schwankungen der Kathodenheizung. Es ist deshalb bei höheren Ansprüchen an die Relativgenauigkeit der Druckmessung üblich, den Emissionsstrom durch elektronische Regelung der Heizung konstant zu halten.

Die in Abb. 1 angegebene Brückenschaltung bietet eine andere, besonders einfache Möglichkeit zur Elimination von Emissionsschwankungen. Da bei gegebenem Gasdruck der Ionenstrom I_1 proportional zum Elektronenstrom I_0 verläuft, kann das Verhältnis dieser Ströme als Quotient zweier Widerstände gemes-