

grenze erhalten, unterhalb der sie nicht mehr stationär brennen. Für sehr dünne Stangen oder gegen x kleine Körner mit merkbar divergenter Durchströmung der Aufbereitungsschicht liegt der untere Verbrennungsgrenzdruck wesentlich tiefer als für dicke Blöcke desselben Pulvers mit daher wesentlich zylindrischer Durchströmung der Aufbereitungsschicht; innerhalb enger Pulverröhren mit konvergenter Radialströmung ist der Grenzdruck höher.

Die zwischen T_1 und T_2 im festen Pulver jeweils aufgespeicherte Wärme ist überwiegend durch die Strahlungsabsorption im Innern des festen Pulvers mittels der Absorptionskonstanten α_f bestimmt, da die Temperaturleitung vernachlässigbar bleibt, und sie beträgt $W = \gamma c_p (T_2 - T_1)/\alpha_f$. Beim Zünden wird die Zündtemperatur an der Feuerkante des festen Pulvers erreicht nach der Zeit $t = W/J_z$, wenn J_z die Intensität der Zündstrahlung ist. Bei Zündung durch Schwarzpulverabbrand beträgt die Zündzeit etwa $t = 0,3$ sec bei Atmosphärendruck und $t = 0,01$ sec bei 100 at Druck und $\alpha_f = 2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$. Wenn während des stationären Brandes der Feuerdruck p plötzlich absinkt, also gleichzeitig J_0 geringer und x größer wird, kann sich manchmal so lange kein neuer stationärer Brand v einstellen, als die im festen Pulver gespeicherte Wärme ausreicht, um durch Sieden, Verdampfen und Gasentwicklung unter der Zündtemperatur mit Hilfe eines Leydenfrostschens Isolierphänomens die weitere Pulververbrennung zu verhindern. Der Pulverbrand erlischt zunächst, um bei genügend hoher Umgebungstemperatur nach entsprechender Abkühlung der Pulverrandschichten wieder zu zünden und unter den neuen Bedingungen stationär weiterzubrennen, wenn die untere Verbrennungsgrenzdruckgrenze nicht unterschritten wurde.

Die zur Lumineszenzintensität J_0 gehörige hohe und kurzzeitige Nichtgleichgewichts-Translationstemperatur $T_t = 2E/3R$ (worin E der Pulverheizwert), die bei Ballistiten z. B. etwa 12500°K beträgt, erklärt zwanglos die Beobachtung, daß, wenn man innerhalb der Pulverladung einer Verbrennungsbombe ein kleines Bündel elektrisch abgeschiedenen Kohlenstoffes unterbringt, in den Explosionsresten geschmolzener Kohlenstoff in Gestalt von Diamant festgestellt wird, dessen Schmelzpunkt von 4200°K wesentlich über der Gleichgewichtstemperatur der Feuergase von $T = 2500^\circ \text{K}$ liegt.

Die vorliegende Hypothese ist nach entsprechender Anpassung auch auf die Verbrennung anderer fester und flüssiger Stoffe (z. B. Kohle, Öl usw.) übertragbar.

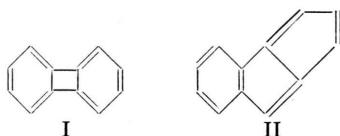
Über die Struktur des Biphenylens¹

Von F. E. Ilse †

Institut für physikal. Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Z. Naturforsch. 5 a, 469 [1950]; eingeg. am 21. August 1950)

Biphenylen $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ wurde bisher mit zwei Sechsringen und einem Vierring formuliert (I).



Neuerdings ist von Baker² die Formulierung II vorgeschlagen worden, wonach Biphenylen als ein Kondensationsprodukt des ungesättigten Doppelfünfringsystems anzusehen wäre, dessen Synthese schon mehrere Male, aber bisher ohne Erfolg, versucht worden ist.

Wir haben für I und II unter alleiniger Berücksichtigung der unangeregten Strukturen nach Förster³ bzw. Slater und Pauling die tiefliegenden Singuletterme der π -Elektronensysteme berechnet. Die Wurzeln $\varrho = (E - C)/A$ (E : Energie, C : Coulombintegral, A : Austauschintegral) der Säkularprobleme sind für I: $-4,13$; $-1,97$; $-1,40$; $+0,384$; $+1,517$ und für II: $-3,071$; $-1,775$; $-0,411$. Die für die Lage der längstwelligen Absorptionsbande maßgebenden Termdifferenzen sind demnach für I: $2,16 |A|$ und für II: $1,296 |A|$. Die entsprechenden Wellenlängen sind für I: $270 \mu\mu$ und für II: $450 \mu\mu$, wenn man für $|A|$ den von Förster empirisch bestimmten Wert 49 kcal/Mol annimmt.

Von Carr, Pickett und Voris⁴ ist das Absorptionsspektrum des Biphenylens in Hexanlösung zwischen 400 und $210 \mu\mu$ gemessen worden. Dabei hat sich ergeben, daß das erste Bandenmaximum bei $391,7 \mu\mu$ liegt. Dieser Wert liegt dem von uns für II berechneten Wert wesentlich näher als dem für I berechneten. Wir glauben darin ein Argument für die Formulierung II sehen zu dürfen.

¹ Für die äußere Form dieser Mitteilung meines im Jahr 1949 verstorbenen Mitarbeiters F. E. Ilse trage ich die Verantwortung. H. Hartmann.

² Wilson Baker, Nature [London] 150, 37 [1942].

³ Th. Förster, Z. physik. Chem., Abt. B, 41, 287 [1938].

⁴ E. P. Carr, L. W. Pickett u. D. Voris, J. Amer. chem. Soc. 63, 3231 [1941].

ZUSAMMENFASSUNGEN AUS BAND 5b

Röntgenographischer Nachweis der direkten Oxydation des Platins*

Von Rodolfo H. Busch

Die direkte Oxydation des Pt in reinem O_2 wird röntgenographisch verfolgt; dabei zeigt sich, daß das Pt-Gitter zunächst aufgeweitet wird. Nach 30 Tagen erscheinen neben den Pt-Linien solche, die dem PtO_2 zuzuordnen sind, und nach 45 Tagen treten auch die Linien des Pt_3O_4 hervor.

* Vgl. diese Z. 5b, 130 [1950].

Die Ableitung der Elektronentheorie der chemischen Bindung und ihrer Symbolisierung in chemischen Formeln*

Von F. Seel

Aus dem valenztheoretischen Begriff des sogenannten „Valenzzustandes“ eines Atoms (oder Atom-Ions) wird die

* Vgl. diese Z. 5b, 177 [1950].

Elektronentheorie mehratomiger Molekeln abgeleitet und eine einfache Regel für die Aufstellung ihrer „Valenzformeln“ gegeben. Unter Valenzformeln sind dabei die Symbolisierungen der Elektronenverteilungen einer Molekel (oder eines Molekel-Ions) verstanden, welche den Valenzzuständen der Molekel entsprechen, aus deren Über-

lagerung sich ihre stationären Zustände ergeben. Der Vorteil dieser Formeln gegenüber den „Strukturformeln“ der klassischen Valenzlehre ist darin begründet, daß sie die Elektronenhülle der Molekeln richtig wiedergeben und außerdem noch Rückschlüsse auf deren räumlichen Bau erlauben.

BESPRECHUNGEN

Grundlagen der theoretischen Physik. Statistik und Quantentheorie. Von Hans Falkenhagen. Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1950. VII, 272 S. mit 25 Abb.; Preis geb. DM 12.—.

In der vorliegenden Darstellung der Statistik und Quantentheorie folgt der Verf. im wesentlichen der historischen Entwicklung. So wird der Leser über die klassische statistische Mechanik und die Wärmestrahlung des schwarzen Körpers zur Planckschen Quantenhypothese geführt. Es folgt die halbklassische Quantentheorie von Bohr und Sommerfeld und im Anschluß daran die Schrödingersche Wellenmechanik und die Heisenbergsche Quantenmechanik. Je ein Kapitel über Quantenstatistik (Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik), Kernphysik und Elektronenoptik sowie im Anhang ein kurzes Repetitorium der kinetischen Gastheorie, klassischen Mechanik und Thermodynamik bilden den Schluß des Buches.

Dieser historische Weg, eine Theorie darzustellen, hat an und für sich den Vorteil, daß dem Leser gezeigt werden kann, wie die Forscher zu ihren Entdeckungen gelangt sind. Leider ist die Darstellung des physikalischen Gedankenganges zugunsten der reinen Rechnung, die manchmal hätte kürzer gefaßt werden können, etwas vernachlässigt worden, da der Verf. den doch sehr umfangreichen Stoff sehr zusammengedrängt hat, um den Umfang des Buches in erträglichen Grenzen zu halten.

So wäre es, um ein Beispiel zu nennen, sehr gut gewesen, wenn der Verf. noch ein paar Worte mehr darüber gesagt hätte, warum in der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme die Anzahl der Eigenschwingungen gleich der dreifachen Zahl der Atome gesetzt wird.

Bei der Darstellung der Heisenbergschen Matrizenmechanik hat man den Eindruck, wie übrigens auch bei vielen anderen Lehrbüchern, daß Heisenberg die Quantenmechanik zufällig erraten hat, während im Gegensatz dazu der Heisenbergsche Weg zur Quantenmechanik viel zwangsläufiger ist als der Weg von Schrödinger. Es hätte z. B. gesagt werden müssen, daß die Darstellung der beobachtbaren Größen — etwa Ort und Impuls eines Teilchens — als Matrizen eine zwangsläufige Folge des Ritzschen Kombinationsprinzips ist. Außerdem brauchen auch, wie es hier getan wird, die kanonischen Vertauschungsrelationen nicht zusätzlich postuliert werden, sondern sie lassen sich mittels der Bewegungsgleichungen aus der Matrixdarstellung der beobachtbaren Größen ableiten.

Das Kapitel über Kernphysik ist so kurz weggekommen, daß es vielleicht besser gewesen wäre, es ganz wegzulassen. Zudem ist dem Verf. bei der Schilderung der Atomenergiegewinnung ein Fehler unterlaufen. So

dient bei der Uranmaschine die Bremssubstanz (Graphit bzw. Deuterium) nicht dazu, das Tempo der Atomexplosion zu verlangsamten, sondern sie bremst die bei der Spaltung auftretenden sehr schnellen Neutronen auf thermische Geschwindigkeiten ab, ohne daß dabei allzu viele Neutronen eingefangen werden. Bei diesen Geschwindigkeiten ist der „Wirkungsquerschnitt für Spaltung“ des für die Atomenergiegewinnung maßgebenden ²³⁵U besonders groß. Dadurch wird überhaupt erst der Betrieb einer Uranmaschine möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, für einen Kenner ist das Buch als kurzes Repetitorium gut geeignet, da auf engem Raum sehr viel Stoff zusammengetragen ist, für einen Studierenden dagegen dürfte zur Erlernung der Quantentheorie eine ausführlichere Darstellung empfohlen werden.

Karl Wildermuth, Göttingen.

Das Molekül und der Aufbau der Materie. Von K. W. Wagner. (Die Wissenschaft, Einzeldarstellung aus der Naturwissenschaft und der Technik, Bd. 101.) Verlag Friedrich Vieweg, Braunschweig 1949. 319 S. mit 154 Abb., Preis Hlw. DM 18.80.

Dieses Buch verdankt sein Entstehen einer Reihe von Vorträgen, die im Winter 1943/44 im Außeninstitut der Berliner Technischen Hochschule gehalten wurden.

Die vier ersten Vorträge stammen von W. Kossel (Atom, Molekül, Kristall, heteropolare Verbindungen, Auf- und Abbau des Festkörpers); die nächsten vier von F. Hund (Grundtatsachen des Aufbaues der Materie und das Wirkungsquantum, Deutung der die Materie zusammenfassenden Kräfte, Molekelmodelle, die festen nichtpolargebundenen Stoffe).

Der neunte und zehnte Vortrag wurde von E. Justi (Berechnung der kalorischen Daten des Gaszustandes) gehalten, der elfte von O. Kratky (Makromoleküle) und der zwölfte von P. A. Thiessen (Kolloide).

Man darf von einer solchen Zusammenstellung nicht die Einheitlichkeit einer Monographie und mit seinen 300 Seiten nicht den Umfang einer Darstellung eines Handbuchs verlangen. Vielmehr wird bei einem solchen Buch die Auswahl des Stoffes, die Art der Darstellung und die persönliche Verarbeitung noch in Entwicklung begriffener Probleme maßgebend sein.

Da die Länge der Beiträge der einzelnen Autoren sehr verschieden ist, sei von einem Vergleich untereinander Abstand genommen und das allen Gemeinsame betont, nämlich, daß man von jedem Vortrag den Eindruck hat, er stammt von einem Fachmann, der die Materie und die behandelten Probleme beherrscht.