

## Physikalische Gesellschaft in Bayern

am 19. und 20. Juni 1954 in Erlangen

K. FAJANS, Univers. Michigan, Ann Arbor (USA): *Elektronenstruktur und Bandenspektren von normalen, angeregten und ionisierten Molekeln der Monohydride.*

Zusammenfassung der Grundgedanken der Quantikelttheorie der chemischen Bindung<sup>1)</sup> und deren Anwendungen auf die Elektronenstruktur von neutralen Molekeln und von einfach positiv geladenen Ionen der Monohydride<sup>2)</sup>. Neu ist die Heranziehung der aus den Bandenspektren erschlossenen<sup>3)</sup> Kernabstände und Kraftkonstanten der angeregten Zustände der Monohydride zu einem Vergleich der Stärke der intramolekularen Bindung, der die Quantikelformulierungen stützt. Das Gesamtbild wird an Hand der Quantelung von NaH, CaH und HCl erläutert.

Die Formel  $\text{NaH} = \text{Na}^+\text{H}^-$  setzt die einkernigen Quantikeln Na<sup>+</sup> und H<sup>-</sup> voraus, woraus zwangsläufig eine dem Feld von Na<sup>+</sup> und der Polarisierbarkeit von H<sup>-</sup> entsprechende Deformation und Verfestigung von H<sup>-</sup> folgt. Da ein Elektron (e<sup>-</sup>) vom H<sup>-</sup> viel leichter abgespalten wird als vom Na<sup>+</sup>, käme dem nicht bekannten (NaH)<sup>+</sup> die Struktur Na<sup>+</sup>H zu; dies zerfällt jedoch in Na<sup>+</sup> und H. Der angeregten Molekel (NaH)\*, deren Kernabstand um 70 % größer ist als der des Grundzustandes, wird die Struktur Na<sup>+</sup>(H<sup>-</sup>)\* zugeschrieben.

Im CaH = Ca<sup>+</sup>H<sup>-</sup> = e<sup>-</sup>Ca<sup>2+</sup>H<sup>-</sup> stoßen sich e<sup>-</sup> und H<sup>-</sup> gegenseitig ab und der Kernabstand ist größer im CaH (2,002 Å) als im (CaH)<sup>+</sup> = Ca<sup>2+</sup>H<sup>-</sup> (1,733 Å). In mehreren angeregten Zuständen von e<sup>-</sup>Ca<sup>2+</sup>H<sup>-</sup> ist der Kernabstand bis zu 5,5 % kleiner als im Grundzustand, offenbar infolge der Anregung von e<sup>-</sup>; in einem Zustand ist der Abstand um 31 % vergrößert, entsprechend der Anregung von H<sup>-</sup>.

Die Formel HCl = (H<sup>+</sup>, Cl<sup>7+</sup>)<sup>3+</sup> bedeutet, daß HCl ohne diskontinuierliche Änderung der Quantelung der 3<sup>e</sup>-Elektronen entstehen kann durch Eindringen von H<sup>+</sup> in die Elektronenhülle von Cl<sup>-</sup>. Die H<sup>-</sup>-Cl-Bindung ist stärker in HCl als in (HCl)<sup>+</sup> = (H<sup>+</sup>, Cl<sup>7+</sup>)<sup>3+</sup>. (HCl)<sup>3+</sup> = (H<sup>+</sup>, Cl<sup>7+</sup>)<sup>3+</sup> konnte im Massenspektrographen nicht nachgewiesen werden. Folglich tragen im HCl zumindest 7, wahrscheinlich aber alle 8 e<sup>-</sup> zur Bindung zwischen H<sup>+</sup> und Cl<sup>7+</sup> bei. Dementsprechend ist in den angeregten Zuständen von HCl und (HCl)<sup>+</sup> die Bindung schwächer als im Grundzustand.

W. FINKELNBURG und W. HUMBACH, Erlangen: *Spektroskopische und extrapolierte Ionisierungsspannungen von Atomen und Ionen.*

Zusätzlich zu der bisherigen Methode der Extrapolation von Ionisierungsspannungen aus beobachteten Termserien wird über das Verfahren berichtet, unbekannte Ionisierungsspannungen aus dem gesetzmäßig verknüpften Gesamtsystem der gesicherten Ionisierungsspannungen zu ermitteln. Man kann aus

$$E_i(n) = \frac{Z_{\text{eff}}^2 R}{n^2}$$

die effektiven Kernabschirmungszahlen

$$Z_{\text{eff}} \approx n \sqrt{\frac{E_i}{R}}$$

ermitteln und daraus die Abschirmungszahlen

$$s = Z - Z_{\text{eff}}$$

Durch Eintragen der Differenzen der Abschirmungszahlen  $\Delta s = {}^sZ - s(Z-1)$  in eine Tabelle des Periodensystems erhält man aufschlußreiche Gesetzmäßigkeiten, die die Extrapolation unbekannter  $\Delta s$ -Werte und damit unbekannter Ionisierungsspannungen liefern. Das gleiche Verfahren wird auf die einzelnen Ionisierungsstufen angewendet. Die bisher bekannten Ionisierungsspannungen wurden auf Grund dieser Ergebnisse korrigiert.

H. SCHOPPER, Erlangen: *Optische Untersuchungen der Diffusion von Metallen.*

Dampft man zwei dünne Metallschichten übereinander, dann läßt sich ihre Diffusion ineinander durch Messung des Reflexionsvermögens verfolgen. Da die Eindringtiefe des Lichtes gering ist, können sehr dünne Schichten verwendet werden (etwa  $\frac{1}{10}$  Lichtwellenlänge). Dadurch wird es möglich, sehr kleine Diffusions-

koeffizienten zu messen. Die Dicke der Schichten wird mit Hilfe der Messung der absoluten Lichtphasenänderung in Reflexion bestimmt. Änderungen der Dicke der Doppelschicht während der Diffusion ermöglichen Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus. Bei dem System Au-Pb wurden die Schichten im gleichen Hochvakuum hergestellt und vermessen. Es wurde eine Diffusion gefunden, die um 5 bis 6 Zehnerpotenzen langsamer verläuft als die bisher bekannte. Zwischen 60° und 250 °C läßt sich die Diffusionskonstante darstellen durch  $D = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \exp \frac{19,6 \text{ kcal}}{RT}$ . Hierbei dürfte es sich nicht um Korngrenzendiffusion handeln, da sich die Schichtdicke während der Diffusion nicht ändert. Die Änderung der Lichtreflexion bei der Diffusion wurde bei etwa 200 °C vorgeführt.

H. WEGENER, Erlangen: *Kondensationskeime und Oberflächendiffusion (Kalium auf Quarz).*

Dampft man Kalium auf geeignet vorbereitete Quarz-Oberflächen auf, dann kondensiert es zum größten Teil als Tröpfchen, die aus unterkühlter Flüssigkeit bestehen. An bestimmten Stellen der Unterlage bilden sich jedoch (feste) Kristallite. Infolge des verschiedenen zweidimensionalen Dampfdruckes am Rande der Tröpfchen und Kristallite tritt Oberflächendiffusion von Kalium auf der Quarzunterlage ein, durch die die Tröpfchenschicht abgebaut wird, während die Kristallite wachsen. Es bildet sich um die Kristallite ein Hof, dessen Durchmesser im Laufe der Zeit anwächst. Durch mikroskopische Beobachtung dieses Abbaus der Tröpfchenschicht bei verschiedenen Temperaturen können für die Oberflächendiffusion charakteristische Größen bestimmt werden. Die Tröpfchen und Kristallite erscheinen stets an der gleichen Stelle der Unterlage. Zu jedem Kondensationskern gehört eine Erstarrungstemperatur, unterhalb derer das Kalium als Kristallit kondensiert. Sie liegen meist etwa 60 °C unterhalb des Schmelzpunktes des Kaliums.

H. DEICHSEL, Erlangen: *Über dünne Kalium-Schichten bei tiefen Temperaturen.*

Unter sauberen Hochvakuumbedingungen werden Kalium-Schichten auf einem Quarzträger hergestellt. An einer Schicht können gleichzeitig die optischen und elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Trägertemperatur bestimmt werden. Bei Zimmertemperatur hergestellte Schichten zeigen eine Bande der selektiven, vektorabhängigen Absorption bei etwa 400 mμ. Sie besitzen keine elektrische Leitfähigkeit. Werden die Schichten bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufgedampft, dann tritt die Bande bei etwa 334 mμ auf. Der spezifische elektrische Widerstand dieser Schichten nimmt schon bei geringen Schichtdicken (etwa von 10 Atomlagen an) praktisch den Wert des kompakten Metalles an.

H. J. BOLLE, Erlangen: *Messung der absoluten Lichtphase im UV mit einer lichtstarken Abbildungsmethode.*

Die Messung von absoluten Lichtphasen ermöglicht in einfacher Weise die Bestimmung der optischen Konstanten und der Dicke dünner Metallschichten, von Anlaufsichten u. Ä. Das zur Phasenmessung oft benutzte Dreifachspaltverfahren ist lichtschwach und nur im sichtbaren Spektralbereich anwendbar. Diese Nachteile können vermieden werden, wenn man an Stelle des Dreifachspaltes die -1., 0., +1. Beugungsordnungen eines Gitters verwendet. Mit Hilfe dieser Methode wurden die optischen Konstanten von Kalium im UV bestimmt.

A. GÖTZBERGER, München: *Kristallisationserscheinungen an aufgedampften Antimon-Schichten.*

Beim Aufdampfen von dünnen Antimon-Schichten gelingt es, sie in der amorphen, explosiven Modifikation zu erhalten. Die Umwandlung in den kristallinen Zustand kann leicht mikroskopisch verfolgt werden. Sie pflanzt sich von bestimmten Zentren radial nach außen fort. An Hindernissen treten Beugungserscheinungen der „Explosionswelle“ auf. Bei großen Aufdampfgeschwindigkeiten können spiral- oder kreisförmige Wachstumsformen beobachtet werden. Durch Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

<sup>1)</sup> K. Fajans, Chem. Engng. News 27, 900 [1949].

<sup>2)</sup> K. Fajans u. T. Berlin, Physic. Rev. 63, 309, 399 [1943].

<sup>3)</sup> G. Herzberg: Diatomic Molecules, 2. Aufl., 1950.

F. OSWALD und R. SCHADE, Erlangen: Über das optische Verhalten von Halbleitern des Typus A<sub>III</sub>B<sub>V</sub> im infraroten Spektralbereich.

Die Breite der verbotenen Zone in Halbleitern läßt sich aus elektrischen Messungen nur für 0 °K bestimmen. Aus optischen Messungen läßt sie sich dagegen auch für Zimmertemperatur ermitteln. Es wurden daher an folgenden A<sub>III</sub>B<sub>V</sub>-Verbindungen die optischen Konstanten aus Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen bestimmt: AlSb, GaAs, GaSb, InP, InAs und InSb. Mit Hilfe eines UR-Spektrometers konnten die Intensitätsmessungen von 0,8 bis 15,2  $\mu$  ausgeführt werden. Die Schichten wurden aus der Schmelze gezogen und durch Schleifen auf die erforderliche Dicke gebracht. Die Brechungsindizes der genannten Verbindungen lagen zwischen 3 und 4 und sind innerhalb des untersuchten Spektralbereichs annähernd konstant. Die Absorptionskonstante fällt von hohen Werten im Sichtbaren steil ab. Aus der Wellenlänge der Kante läßt sich die Breite der verbotenen Zone ermitteln, wobei jedoch die Definition der Kantenwellenlänge einer gewissen Willkür unterliegt. Bei größeren Wellenlängen steigt die Absorptionskonstante wieder an.

O. MADELUNG und H. WEISS, Erlangen: Über die elektrischen Eigenschaften von InSb.

Spezifische Leitfähigkeit und Hall-Koeffizient der halbleitenden Verbindung InSb zwischen 70 °K und 750 °K wurden mitgeteilt und diskutiert. Das allgemeine Verhalten ähnelt dem der Elementhalbleiter Si und Ge, ist jedoch variiert durch die hohe Elektronenbeweglichkeit von 63000 cm<sup>2</sup>/Voltsec. bei Zimmertemperatur und die etwa hundertmal kleinere Löcherbeweglichkeit. Zusammen mit einer kleineren Breite der verbotenen Zone ergibt das bereits eine kurz oberhalb der Zimmertemperatur beginnende Entartung. Experimentell wurde gemessen:

- 1.) Die Breite der verbotenen Zone beträgt  $0,27 - 3 \cdot 10^{-4} \cdot T$  (eV) für T in °K
- 2.) Die Elektronenbeweglichkeit beträgt 65000 (T/300)<sup>-1,66</sup> (cm<sup>2</sup>/Voltsec.). Ab 100 °C nimmt die Beweglichkeit infolge der Entartung noch stärker ab;
- 3.) Für die thermische Löcherbeweglichkeit lassen sich keine genauen Zahlen angeben, da sie im Bereich der Eigenleitung von der hohen Elektronenbeweglichkeit überdeckt wird und im Störleitungsgebiet durch Störstellenstreuung verfälscht ist.

H. WELKER und E. WEISSHAAR, Erlangen: Über magnetische Sperrschichten<sup>4</sup>).

H. EWALD und S. GARBE, München: Ein Wiensches Geschwindigkeitsfilter mit inhomogenem Magnetfeld als Massenspektrometer.

Überlagert man ein homogenes elektrisches und ein homogenes magnetisches Feld so, daß sich die Feldlinien senkrecht kreuzen, dann besitzt diese Feldkombination für geladene Teilchen fokussierende Eigenschaften. Es wird gezeigt, daß sich die Brennweite eines solchen Systems beliebig vergrößern oder verkleinern läßt, wenn man eines oder beide der Felder quer zur Strahlenrichtung inhomogen macht. Dies ist am einfachsten zu erreichen, wenn man die Magnetspulen als Halbzylinder ausbildet, die in zylindrischen Lagerungen gehalten werden. Durch Verdrehen der Halbzylinder kann die Inhomogenität kontinuierlich verändert werden. Durch das inhomogene Feld wird das Auflösungsvermögen eines solchen Massenspektrometers zwar herabgesetzt, es ist aber immer noch von der gleichen Größenordnung wie bei käuflichen Geräten. Ein nach diesem Prinzip gebautes Massenspektrometer hatte ein theoretisches Auflösungsvermögen von 250, während Messungen an Kr-Isotopen 150 ergaben. Dieses Spektrometer zeichnet sich durch seinen gestreckten und kurzen Strahlengang aus.

H. REKER, München: Spektralanalytische Bestimmung des Rubidium-Strontium-Verhältnisses in Gesteinen.

Für bestimmte Spektralanalysen ist es von Vorteil für die Lichtquelle die Volta-Lumineszenz auszunutzen. Diese Methode wurde verbessert, insbes. durch Stabilisierung der Elektrolysspannung. Sie wurde dazu benutzt um das Verhältnis Rb/Sr in Mikroklone K(Si<sub>2</sub>AlO<sub>6</sub>) schwedischer Herkunft zu ermitteln. Die Mineralien wurden geschmolzen und mit HCl aufgearbeitet. Da die Rb- bzw. Sr-Konzentration zu gering ist, wird ein Grundelektrolyt (KCl) hinzugefügt. Da die Meßergebnisse von den Eigenschaften des Grundelektrolyten abhängen, wurde dieser durch seine elektrische Leitfähigkeit charakterisiert. Aus dem Verhältnis Rb/Sr läßt sich das Alter des Minerals ermitteln, wenn

<sup>4</sup>) Vgl. Z. Naturforschg. 8a, 463 [1953] sowie F. Trendelenburg, diese Ztschr. 66, 520 [1954].

auch noch das Verhältnis <sup>87</sup>Sr/<sup>88</sup>Sr bekannt ist. Mit fremden, verhältnismäßig ungenauen Messungen für dieses Verhältnis ergab sich ein Alter von  $(1,59 \pm 0,08) \cdot 10^9$  Jahren. Wenn durch massenspektrometrische Messungen das Verhältnis der Sr-Isotope genauer bestimmt würde, könnte der Fehler der Altersbestimmung wesentlich herabgesetzt werden, da das Verhältnis Rb/Sr nur mit einer Unsicherheit von  $\pm 2,5\%$  behaftet ist.

W. PIEPENBRINK und H. MAIER-LEIBNITZ, München: Ein neuartiger Wechsellichtselektor für Spektrallinien.

In Spektrographen üblicher Bauart treten infolge der unvermeidlichen geringen Spaltbreiten erhebliche Lichtverluste ein. Es wird daher eine Anordnung angegeben, die es gestattet Linien von schwachen ausgedehnten Lichtquellen zu untersuchen. In einem schräg beleuchteten Fabry-Perot-Interferometer wird der Plattenabstand so klein gemacht, daß praktisch sinusförmige Interferenzstreifen entstehen. Diese werden photographiert und die so erhaltene Platte vor dem Streifensystem hin und her bewegt. Es entsteht eine Wechsellichtkomponente, die von einem kontinuierlichen Untergrund leicht getrennt werden kann. Ändert man den Plattenabstand des Interferometers, dann erzeugt gerade diejenige Wellenlänge den größten Wechsellichtanteil, deren Interferenzstreifenabstand mit den photographierten Streifen übereinstimmt. Die Wechsellichtkomponenten anderer Wellenlängen mitteln sich um so besser weg, je mehr Streifen benutzt werden. Die praktische Ausführung und die „Filterkurve“ eines solchen Spektralapparates wurden gezeigt. Das Gerät soll für die Untersuchung des Nachthimmels benutzt werden.

W. WAIDELICH, München: Röntgenmessung des AgBr-Netzebenenabstandes im Bereich des latenten Bildes.

Die Frage, ob sich die Gitterkonstante des AgBr bei der Entstehung des latenten photographischen Bildes ändert, konnte auf Grund der bis jetzt vorliegenden, sich widersprechenden Ergebnisse nicht geklärt werden. Mit einer Versuchsapparatur höherer Meßgenauigkeit konnte der Vortr. Filme verschiedener Vorbelichtung röntgenographisch untersuchen, wobei der den bewegten Film abtastende Röntgenstrahl keine störende Belichtung des AgBr hervorrufen konnte. Ermittelt wurde der Netzebenenabstand (620) mit Co-K $\alpha$ -Strahlung an verschiedenen Emulsionen. Die relative Änderung des Gitterabstandes wurde in Abhängigkeit von der Größe der Vorbelichtung dargestellt. Dabei ergab sich eine Aufweitung des Gitters mit zunehmender Vorbelichtung im Gebiet des Anstiegs der Schwärzungskurve. Bei größerer Vorbelichtung, die schließlich ins Gebiet der Solarisation führt, nimmt diese Aufweitung wieder ab und geht dann in eine Schrumpfung des ursprünglichen Gitters über. Hochempfindliche Filme zeigen die größte Zunahme der Gitterkonstanten von maximal 0,79% während bei weniger empfindlichen Filmen die Aufweitung rascher in eine Schrumpfung des Gitters übergeht. Es wurde jeweils die relative Änderung der Gitterkonstanten angegeben, da die Gitterkonstante des AgBr in Emulsionen selbst um maximal 4% von der des reinen AgBr abweicht. [VB 584]

## Chemische Gesellschaft Erlangen und Ortsverband Nordbayern der Gesellschaft Deutscher Chemiker

am 18. Juni 1954

K. FAJANS, Univers. Michigan, Ann Arbor (USA): Theorie der chemischen Bindung.

Die physikalische Natur der Bindungskräfte besteht allgemein in der Überwindung der Abstoßung zwischen Atomkernen durch die anziehende Wirkung von Elektronen (e<sup>-</sup>). Der Unterschied zwischen der heteropolaren Ionenbindung z. B. in Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> und der homopolaren oder kovalenten Bindung z. B. in H<sub>2</sub> = H<sup>+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> besteht nicht in der Natur der Kräfte, sondern in der Art der Quantelung der Elektronen.

Im NaCl liegen zwei einkernige Quantikeln Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> vom Neon- bzw. Argon-Typ vor; deren Elektronen besetzen atomare Orbitals (Bahnen).

Im H<sub>2</sub> liegt eine Helium-artige Quantikel von zwei Elektronen (e<sup>-</sup>)<sub>2</sub> vor, die in bezug auf beide H<sup>+</sup>-Kerne gequantelt sind, d. h. molekulare Orbitals besetzen.

Der Grad der Polarität p in einer Molekel X<sup>+</sup>Y<sup>-</sup> ist definiert durch  $p = \mu/e \cdot r$ , wo  $\mu$  das experimentelle Dipolmoment, e die Ladung der Quantikeln X<sup>+</sup> und Y<sup>-</sup>, r den Kernabstand bedeuten. Der Wert von p ist um so kleiner, je stärker das Feld des deformierenden Ions und je größer die Polarisierbarkeit des deformierten Ions ist. Z. B. erscheint für B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> die Quantelung (H<sup>-</sup>)<sub>2</sub>B<sup>3+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>2</sub>B<sup>3+</sup>(H<sup>-</sup>)<sub>2</sub> am geeignetsten zu sein, in Übereinstimmung mit der zuerst von Dillthey in Erlangen 1921 vorgeschlagenen