

F. OSWALD und R. SCHADE, Erlangen: Über das optische Verhalten von Halbleitern des Typus A_{III}B_V 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_{III}B_V-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 μ 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 cm²/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)^{-1,66} (cm²/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 Sperrschichten⁴).

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(Si₂AlO₆) 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

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

auch noch das Verhältnis ⁸⁷Sr/⁸⁸Sr 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 α -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⁻). Der Unterschied zwischen der heteropolaren Ionenbindung z. B. in Na⁺Cl⁻ und der homopolaren oder kovalenten Bindung z. B. in H₂ = H⁺(e⁻)₂H⁺ besteht nicht in der Natur der Kräfte, sondern in der Art der Quantelung der Elektronen.

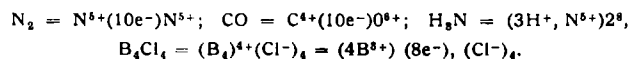
Im NaCl liegen zwei einkernige Quantikeln Na⁺ und Cl⁻ vom Neon- bzw. Argon-Typ vor; deren Elektronen besetzen atomare Orbitale (Bahnen).

Im H₂ liegt eine Helium-artige Quantikel von zwei Elektronen (e⁻)₂ vor, die in bezug auf beide H⁺-Kerne gequantelt sind, d. h. molekulare Orbitale besetzen.

Der Grad der Polarität p in einer Molekel X⁺Y⁻ ist definiert durch $p = \mu/e \cdot r$, wo μ das experimentelle Dipolmoment, e die Ladung der Quantikeln X⁺ und Y⁻, 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 B₂H₆ die Quantelung (H⁻)₂B³⁺(H⁻)₂B³⁺(H⁻)₂ am geeignetsten zu sein, in Übereinstimmung mit der zuerst von Dillthey in Erlangen 1921 vorgeschlagenen

Brückenstruktur. Doch ist im B_2H_6 das Ion H^- sehr stark deformiert und verfestigt; die durchschnittliche Molrefraktion von H^- in B_2H_6 ist $2,2 \text{ cm}^3$, verglichen mit 37 cm^3 im freien gasförmigen H^- .

In zahlreichen Verbindungen erscheint eine größere Gruppe von Elektronen zu zwei oder mehreren Kernen oder Rumpfen gequantelt, wie es folgende Formeln ausdrücken:



Den aromatischen Charakter von Benzol kann man in Zusammenhang bringen mit einer sechs-Elektronen-Quantel, die in bezug auf den ganzen Kohlenstoffring gequantelt ist. Das wird schematisch durch die Formel $C_6H_6 = (e^-)_6[C^{4+}(e^-)]_6$, 6 H^- ausgedrückt, in der $(e^-)_6$ eine zwei-Elektronen-Bindung zwischen benachbarten C^{4+} -Rumpfen darstellt.

K. F. [VB 583]

Technik und Anwendung der Infrarotspektroskopie

Vom 8. bis 10. April 1954 fand auf Einladung von Prof. Dr. R. Mecke im Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. die dritte Diskussionstagung über das genannte Thema statt.

L. BERGMANN, Wetzlar: Das registrierende Leitz-Infrarotspektrometer.

Der neue vollautomatische Infrarotspektrograph ist für das nahe und mittlere Infrarotgebiet gedacht und arbeitet in der bekannten Doppelwegstrahlanordnung mit einem NaCl-Prisma von 15 cm Basis im Bereich von 1 bis 15μ und mit einem gleichgroßen KBr-Prisma im Bereich von 10 bis 23μ . Die während des Betriebes leicht umschaltbaren Schreibgeschwindigkeiten sind 1,5, 3, 4, 5, 6, 9 und $18 \text{ min}/\mu$; mit Hilfe einer Getriebeumschaltung kann das Spektrogramm auf die dreifache Länge gedehnt werden. Das Gerät ermöglicht mit Hilfe einer Zusatzeinrichtung auch Messungen im reflektierten Licht.

E. G. HOFFMANN, Mülheim-Ruhr: Erste Erfahrungen mit dem neuen Perkin-Elmer-Universal Modell 21.

Die Perkin Elmer Corp., USA, hat ihr bewährtes Infrarotspektrophotometer Mod. 21 jetzt in einer Universalausführung herausgebracht, die es gestattet, den gesamten Spektralbereich von $0,2 \mu$ (UV) bis 40μ zu erfassen. Das erste Gerät dieser Art in Deutschland wurde im MPI für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr aufgestellt. Als Prismenmaterial für das UV, sichtbare und nahinfrarote Spektralgebiet dient ein 50° Prisma aus einem besonders erschmolzenen Quarzglas der Dow Corning Corp., dessen Durchlässigkeit im UV bis herunter an $160\text{--}170 \text{ m}\mu$ heranreicht. Von $0,2$ bis $2,3 \mu$ wird mit dispergiertem Licht gearbeitet, d. h. der Strahlengang wird umgekehrt, so daß die Küvetten mit monochromatischem Licht durchstrahlt werden. Als Empfänger dienen Multiplier von $0,2$ bis $0,7 \mu$ und PbS-Zelle von $0,7$ bis $2,3 \mu$. Die Umstellung vom Arbeiten im Gebiet von $0,2$ bis $2,3 \mu$ auf das NaCl- bzw. KBr- oder CsBr-Infrarot läßt sich in knapp einer Stunde bewerkstelligen. Die Auflösung im UV, erkennbar am Benzoldampfspektrum, aber auch im Sichtbaren (Spektren Seltener Erden und substituierter Azulene) und vor allem im Nahinfrarot (Obertongebiet von Benzol und Chloroform) ist hervorragend. Als Beispiel der Anpassungsfähigkeit wird ein Tautomerieproblem durch alle genannten Spektralgebiete verfolgt: Im Anschluß an Arbeiten von Krollpfeiffer und Mitarbeiter wird für kristallines und in unpolaren Lösungsmitteln gelöstes „Oxythionaphthen“ die Ketoform sichergestellt, so daß dessen Bezeichnung richtiger „Thionaphthanon“ ist. In Alkoholen gelöst, liegen teilweise auch andere Formen vor, entweder Halbacetal oder Enol.

R. MECKE, Freiburg: Neue Zusatzgeräte für Perkin-Elmer Infrarotspektrometer.

Unter Verwendung des Spiegelmikroskopes können Spektrogramme von kleinsten Proben ($0,65 \text{ mm} \times 0,22 \text{ mm}$) erhalten werden.

W. SIEDEL, Höchst: Transparente Zuordnungsdiagramme.

Die IR-Zuordnungsdiagramme werden (in Gruppen: z. B. Alkane, Alkene, Aromaten, Sauerstoff-Verbb. usw.) auf Plexiglasscheiben von der Größe des IR-Spektrogramms aufgetragen. Durch Auflegen dieser Plexiglasscheiben auf die IR-Diagramme — zweckmäßig unter Zuhilfenahme eines Leuchttisches — ist die Zuordnung der Gruppenfrequenzen visuell, ohne Ablesung von Wellenzahlen oder Wellenlängen möglich.

H. SCHERER, Höchst: Eine neue Ausführung der Schiedtschen Tablettenpreßform.

E. D. SCHMID, Freiburg i. Br.: Methoden zur quantitativen Infrarot-Absorptionsmessung in der flüssigen Phase.

Die von D. A. Ramsay¹⁾ entwickelten Bestimmungsmethoden des integralen Absorptionskoeffizienten von Einfachbanden wurden erörtert. In Erweiterung dieser Untersuchung ist es möglich, den integralen Absorptionskoeffizienten auch eines Bandenkomplexes ohne größeren experimentellen und rechnerischen Aufwand mit einer Genauigkeit von etwa 2% zu bestimmen²⁾.

R. MECKE, Freiburg i. Br.: Interferometrische Studien an Infrarotspektrometern.

Durch interferometrische Messungen mit einem IR-Spektrometer sind Schichtdickenbestimmungen der Absorptionsküvetten und die Wellenlängeneichung eines Spektrometers mit hinreichender Genauigkeit ($\pm 0,2\%$) möglich³⁾.

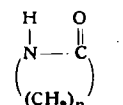
R. MECKE, Freiburg i. Br.: Vergleichende Betrachtung verschiedener Methoden zur Reinheitsprüfung³⁾.

E. BIEKERT, Tübingen: Über Intensitätsmessungen an bromierten Steroidketonen.

Durch Kombination von Intensitätsmessungen mit Frequenzmessungen der C=O-Valenzschwingungsbande kann die Lage der Brom-Atome bei dibromierten Steroidketonen bestimmt werden. Bei monosubstituierten Ketosteroiden wird der Einfluß des der Keto-Gruppe benachbarten Brom-Atoms auf Lage und Intensität der C=O-Bande von der sterischen Anordnung des Brom-Atoms bestimmt. Wie am Beispiel des 6α - und 6β -Brom-7-ketocholestanols-3 gezeigt werden konnte, vermindert die α -Substitution die integrale Absorptionsintensität der C=O-Bande um 28%, während das β -ständige Brom-Atom diese um 10% erhöht. Systematische Untersuchungen von U. Schiedt, H. Dannenberg und E. Biekert an bromierten Steroidketonen zeigten die große Bedeutung der Intensitätsmessungen für die Lösung von Strukturproblemen.

U. SCHIEDT, Tübingen: IR-spektrophotometrische Untersuchung von Lactamen.

Die Zuordnung der in den IR-Spektren monosubstituierter Carbonsäureamide bei $6,5 \mu$ auftretenden „Amid-II“-Bande ist umstritten. Gegen die Annahme einer N—H-Deformationsschwingung spricht die geringe Verschiebung der Bande nach Deuterierung der Amide. Bei der systematischen Untersuchung von Lactamen (I, $n=3\text{--}12, 14, 17$), in Zusammenarbeit mit R. Huisgen,



München, wurde gefunden, daß die Amid-II-Bande bei Lactamen mit $n < 7$ nicht auftritt. Bei $n=7$ ist sie im Spektrum der kristallisierten Verbindung, nicht aber in der Lösung zu finden. Bei $n > 7$ tritt sie in beiden Zuständen auf. Die Peptidbindung liegt bei $n < 7$ in der trans-Form, bei $n > 7$ in der cis-Form vor. Die Lactame mit $n < 7$ bilden Dimere, diejenigen mit $n > 7$ Kettenassoziate. Es wird angenommen, daß die Amid-II-Bande einer N—H-Deformationsschwingung der Gruppierung —N—H—O—C— zuzuordnen ist, die bei den dimeren Lactamen IR-inaktiv ist.

F. WENZEL, Tübingen: Infrarotspektrophotometrische Untersuchung gesättigter linearer und verzweigter Fettsäuren.

Lineare Säuren werden am zweckmäßigsten als Kristallfilm aufgenommen. Säuren mit $F_p < 40^\circ \text{C}$ müssen während der Messung in einer Zelle gekühlt werden. Die Kühlung mit Aceton-Kohlensäure ist der mit flüssigem Stickstoff vorzuziehen, da bei -60°C aufgenommene Spektren mit den bei Zimmertemperatur aufgenommenen vergleichbar sind. Es wurden zwei weitere, zur Strukturermittlung nützliche Spektralgebiete mit Schlüsselbanden gefunden, so daß die Bestimmung der Kettenlänge linearer Säuren ohne Schwierigkeit möglich ist. Bei den 6 Gruppen verschieden substituierter Säuren, die untersucht wurden, ist die Bestimmung des Säuretyps durch die verschiedenen Bandenformen bei 7μ und zwischen $8,5 \mu$ und 10μ möglich. Eine vollständige IR-spektroskopische Strukturermittlung ist bei den 2-Alkyl-Fettsäuren einwandfrei möglich. Die Struktur von 3-Oxy-3-alkyl-Fettsäuren kann bei Säuren mit kleinen Alkyl-Substituenten und

¹⁾ D. A. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 74, 72 [1952].

²⁾ Erscheint ausführlich an anderer Stelle.

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 75 [1954].