

bei Kenntnis des Molekulargewichts gleichfalls ermittelt werden. Quantitative Messungen ergeben die Anzahl der  $\text{CH}_3$ -Gruppen einer Säure, ihr Äquivalentgewicht und die Anzahl linear verknüpfter  $\text{CH}_2$ -Gruppen<sup>4)</sup>.

H. LUTHER, Braunschweig: *Molekelspektroskopische Untersuchungen zum Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen.*

Auf das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Transformator- oder Motorenölen geben auch die sich bildenden gasförmigen Produkte wichtige Hinweise. Es wurde eine Apparatur entwickelt, in der die zu untersuchenden Substanzen vor dem Versuch im Vakuum ausgeheizt und für den Versuch mit definierten Gasgemischen begast werden können. Während der Reaktion unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen wird in dem umgepumpten Gase mit einem magnetischen Sauerstoff-Schreiber der  $\text{O}_2$ -Gehalt, einem Infrarot-Absorptionsschreiber der CO-Gehalt und automatische Dosierung der Sauerstoff-Verbrauch kontinuierlich registriert. Bei diskontinuierlicher Probenentnahme zur Messung der Ultrarot-Spektren im Kompensationsprinzip gegen die Ausgangssubstanz (Perkin-Elmer, Modell 21) wird als Reaktionsgefäß ein Kolben mit elektromagnetischem Rührer verwendet. Ein Frittgefäß erlaubt andererseits die Reaktionssubstanz durch die Küvette des Ultrarot-Spektrometers kontinuierlich umzupumpen, so daß die Veränderung einer charakteristischen Bande für Alterungsprodukte (Hydroperoxyde, Ketone, Säuren usw.) mit der Zeit gemessen werden kann. Vortr. teilte Ergebnisse für Modellsysteme mit.

W. OTTING, Heidelberg: *Ultrarotspektren freier Stickstoff-Radikale.*

Aus Tri-p-tolyl-amin, Di-p-anisyl-amin, Methyl-di-p-anisylamin und Tri-p-anisyl-amin wurden durch Umsetzung mit  $\text{AgClO}_4 \times \text{Jod}$ , mit Antimonpentachlorid oder Brom Aminiumsalze hergestellt und ihre Ultrarotspektren mit denen der Ausgangssubstanzen verglichen. In allen Radikalsalz-Spektren findet man eine sehr starke Bande bei  $6,25 \mu$  (Ringschwingung  $\omega$  7 oder  $\omega$  8) und eine starke bei  $8,5 \mu$  (Knickschwingung  $\delta$  3). Durch normale Salzbildung (Di-p-anisyl-ammoniumchlorid) wird eine viel geringere Intensitätszunahme dieser Banden bewirkt. Während das starke Perchlorat-Anion das Spektrum des Kations kaum beeinflusst, beobachtet man beim Tribromid und den Chloro-antimonaten Änderungen im Kationenspektrum vor allem um  $6,7 \mu$  ( $\omega$  5 u.  $\omega$  6),  $7,6 \mu$  und  $12-14 \mu$  ( $\gamma$ -Schwingung).

Beim Di-p-anisylatkoxyd wird die NO-Bande bei  $7,43 \mu$  beobachtet, was gegen eine N=O-Doppelbindung spricht. Der Einfluß des einsamen Elektrons im Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat ist im wesentlichen auf den Pyrrol-Ring beschränkt (starke Intensitätszunahme der Pyrrol-Bande bei  $7,11 \mu$ ), während beim Triphenyl-tetrazolium-Radikal sehr viele Banden des Photo-TTC-Spektrums verschoben werden.

F. OSWALD, Erlangen: *Bestimmung der optischen Konstanten von Festkörpern im Ultraroten.*

Bei der ultrarotspektroskopischen Untersuchung anorganischer Festkörper (z. B. Gläser, Silicate, Halbleiter) muß zur Angabe des optischen Verhaltens außer der Absorptionskonstanten K der Brechungsindex n bestimmt werden. Bei Stoffen mit sehr hoher Absorption (Silicate) werden nur Reflexionsmessungen bei zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen oder Einfallswinkeln vorgenommen<sup>5)</sup>. Für Stoffe geringer Absorption (Halbleiter) ist die Kombination einer Durchlässigkeits- und einer Reflexionsmessung besonders geeignet<sup>6)</sup>. Nach dieser Methode gestaltet sich die Berechnung der optischen Konstanten, wofür explicit nach K und n aufgelöste Formeln angegeben werden, dann besonders einfach, wenn zur Reflexionsmessung die Probe rückseitig mattiert wird, wodurch Reflexionen an der Rückseite sowie Mehrfachreflexionen im Innern der Probe verhindert werden.

Zu beiden Verfahren werden die Reflexions-Meßeinrichtungen gezeigt sowie Meßergebnisse an Quarz (erste Methode) und an Halbleitern des Typus A11BV (zweite Methode), wie sie nach dem Vorschlag von H. Welker<sup>7)</sup> hergestellt werden. —Sch. [VB 573]

## Chemische Gesellschaft Freiburg

am 7. Juli 1954

L. E. SUTTON, Oxford: *Die Anwendung der Elektronenbeugungsmethode in der anorganischen Chemie.*

Vortr. diskutierte die Leistungsfähigkeit und die Fehlergrenzen des Verfahrens. Die Anwendung der Elektronenbeugung auf anorganische Stoffe wird dadurch begrenzt, daß nur eine begrenzte Anzahl dieser Verbindungen den zur Messung notwendigen

<sup>4)</sup> Erscheint ausführlich an anderer Stelle.

<sup>5)</sup> J. Simon, J. opt. Soc. Amer. 41, 336 [1951].

<sup>6)</sup> Z. Naturforsch. 9a, 181 [1954]. <sup>7)</sup> Ebenda 7a, 744 [1952].

Dampfdruck von ca. 20–50 mm Hg erreicht. Die Messung liefert primär eine Liste von Atomabständen, ohne daß zunächst bekannt ist, welchen bestimmten Atompaaren diese im einzelnen zuzuordnen sind. Die Genauigkeit hängt von der Anzahl der streuenden Atome und deren Kernladung ab. Sie beträgt z. Zt. bei modernen Geräten (Sektormethode) ungefähr 0,005 ÅE, bei schlecht streuenden Molekeln mitunter aber nur 0,1 ÅE.

Die Aufgabe der Auswertung ist es, das erhaltene Elektronenbeugungsbild in ein Strukturbild der untersuchten Molekel umzuformen. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Elektronenstrahlbeugung sind einerseits die Ermittlung von genauen Atomabständen bei Molekeln von bekannter Struktur im Gaszustand, deren Vergleich mit entspr. Werten für den kristallinen Zustand sowie mit theoretischen Voraussagen der Valenztheorie über Bindungslängen und Valenzwinkel. Andererseits kann die Auswertung der Beugungsmessungen auch zu einer vollständigen Bestimmung zunächst unbekannter Molekelstrukturen herangezogen werden, wenn eine in sich widerspruchsfreie Zuordnung der gemessenen Atomabstände zu den entsprechenden Abständen, die aus einem vorgelegten Molekel-Modell errechnet wurden, gelingt.

Beide Anwendungsmethoden wurden vom Vortr. an Hand einer großen Anzahl von Beispielen im einzelnen besprochen. Er zeigte dabei u. a., wie sich durch Anwendung der Schomaker-Stevenson-Regel der Bindungsgrad ermitteln läßt. Als Beispiele für die Ermittlung unbekannter Strukturen wurden  $\text{N}_2\text{S}_4$ ,  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ , Borhydride und das Cyclopentadienyleisen besprochen. —L. [VB 588]

## Kolloquium des Physikalisch-chemischen Institutes der T. H. Karlsruhe

am 2. Juli 1954

E. LANGE, Erlangen: *Chemisches und elektrolytisches Polieren.*

Vortr. legte zunächst den grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Ätzabbau der Metalle (Abtragung nach kristallographischen Gesetzmäßigkeiten) und der Auflösung unter Polierbedingungen dar. Für das System Kristall/Dampf haben W. Kossel und I. N. Stranski einen Abbau von der Halbkristall-Lage angenommen. Liegt ein System fest-flüssig vor, so hat man mit anderen Abtrennungsarbeiten zu rechnen und darf nicht ohne weiteres einen gleichartigen Abbau des Kristalles erwarten. Bei der Auflösung unter Polierbedingungen (s. u.) bleiben die unterschiedlichen Bindungsfestigkeiten der Bausteine offenbar unberücksichtigt: es werden stets die vorstehenden (konvexen) Gebiete der Oberfläche zuerst abgetragen.

Unsere Kenntnis vom Zustandekommen des Poliereffektes wurde vom Vortr. umrissen und diskutiert. Das anodische Polieren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösungsstromdichte meist hoch (innerhalb bestimmter Grenzwerte) liegt und gleichzeitig eine stark ansteigende Überspannung beobachtet wird. Der hohe Spannungsverbrauch (bis zu 60 V) läßt sich darauf zurückführen, daß sich vor der Anode infolge Übersättigung des Elektrolyten ein hochviscöser Film oder eine Schicht ausgeflockter Reaktionsprodukte bildet. Diese Schicht ist zu Beginn dem Oberflächenrelief angepaßt. Sie unterliegt jedoch einer ständigen Auflösung und Neubildung. Dabei dürfte sie an vorspringenden Teilen der Oberfläche dünner werden, weil dort eine stärkere Umpulung mit Elektrolyt und damit ein rascheres Auflösen möglich ist als innerhalb der Vertiefungen. An Stellen geringerer Dicke kommt es aber wegen der höheren Feldstärke zur bevorzugten Abtragung. Der Poliereffekt wird gestört, wenn das Entstehen und Bestehen des „Polierfilmes“ verhindert wird (Gasentwicklung oder mechanisches Rühren). Er läßt sich durch Bedingungen fördern, die die innere Bewegung in der Schicht hemmen (erhöhte Viskosität oder Ausflockung). Die Annahme einer fest auf der Unterlage haftenden, intermediären Oxydhaut ist nicht unbedingt erforderlich.

Je nach der Größenordnung der ausgeglichenen Rauigkeiten hat man zwischen Einebnen und Glänzen zu unterscheiden. An einem glänzten Metall sind submikroskopische Unebenheiten verschwunden, gröbere Welligkeiten dagegen nicht ausplanieren. Eine gut eingeebnete Oberfläche wiederum braucht nicht notwendig auch hochglänzend zu sein. In der Diskussion vertrat H. Fischer, Karlsruhe, die Ansicht, daß man zumindest beim Glänzen den von Hoar und Moval angenommenen Abbaumechanismus (Angriff durch die Poren eines Oxydfilmes) zur Erklärung heranziehen müsse.

Für das chemische Polieren darf man annehmen, daß sich anodische und kathodische Bereiche der Metalloberfläche in rascher Folge verlagern und nur die anodischen Teilströme den Poliereffekt verursachen. Auch hier wirkt sich Gasentwicklung störend