

Aus dem Programm:

W. MEISSNER, Herrsching: *Elektrisches und magnetisches Verhalten von Niobiumnitrid beim Übergang zur Supraleitung (nach Messungen von A. Sellmaier).*

Ein axial stromdurchflossener Hohlzylinder wird in ein ebenfalls axiales Magnetfeld gebracht und abgekühlt. Dann tritt kurz vor dem üblichen Zusammenbrechen des Innenflusses beim Erreichen der Sprungtemperatur ein merkliches Ansteigen desselben auf. Dieser sog. paramagnetische Effekt, der bisher nur bei reinen Metallen festgestellt wurde, konnte auch an einem 0,2 mm starken NbN-Hohlzylinder beobachtet werden.

Die Herstellung des Hohlzylinders geschah durch 50stündiges Nitrieren von Nb-Stäbchen mit 4,7 mm Durchmesser bei 40 °C und 1490 °C. Die Übergangstemperatur war 15,1 °K, das Übergangsintervall 0,2 °K. Bei 20 A und 1 Oer gab sich der beim paramagnetischen Effekt auftretende Maximalfluß 1,65 mal so groß als der normale. Die für reine Metalle gültige Beziehung für den zu der genannten Flußverstärkung nötigen Mindeststrom wurde auch hier bestätigt gefunden.

G. M. SCHWAB und **S. PRAKASH**, München: *Die photochemische Spaltung des Chromylchlorids.*

Es wird die Ansicht widerlegt, daß bei der photochemischen Spaltung des Chromylchlorids beide Cl-Atome gleichzeitig abgespalten werden. Die photochemische Schwelle dieses Prozesses liegt bei 4200 Å. Die Versuche wurden daher mit 4190 Å in CCl₄-Lösung ausgeführt. Die absorbierte Strahlung wurde mit Hilfe einer Thermosäule durch Differenzmessung mit und ohne CrO₂Cl₂ bestimmt. Es wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bis zur beginnenden Trübung der Lösung durch CrO₂ verfolgt. Aus der Photoabsorption ($4,7 \cdot 10^{-10}$ Molquanten·sec⁻¹) und der Umsetzungsgeschwindigkeit ($1,6 \cdot 10^{-7}$ Mol·sec⁻¹) wurde eine Quantenausbeute von 350 berechnet. Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich empirisch eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration. Da die hohe Quantenausbeute den Mechanismus einer Kettenreaktion als wahrscheinlich erscheinen läßt, wurde die Möglichkeit folgender Reaktionen berücksichtigt, die zum Teil die Kette aufbauen (1–3) oder abbrechen (4,5).

1. $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{CrO}_2\text{Cl} + \text{Cl}$
2. $\text{Cl} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrO}_2\text{Cl}$
3. $\text{CrO}_2\text{Cl} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + 2 \text{CrO}_2 + \text{Cl}_2$
4. $\text{Cl} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
5. $\text{CrO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CrO}_2 + \text{Cl}$

Für diese 5 Reaktionsmöglichkeiten wurde der theoretische Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet. In diesen gehen außer der absorbierten Energie noch die Wahrscheinlichkeiten für den Ablauf der einzelnen Prozesse zusammen mit der Konzentration des CrO₂Cl₂ ein. Die Größe der Glieder dieses Ausdrucks wurde so abgeschätzt, daß sich eine Reaktionsgeschwindigkeit der gemessenen Abhängigkeit ergab. Unter Zurechnung der Reaktion 1 als Primärprozeß ergab sich bei der Abschätzung eine starke Bevorzugung der Reaktion 5 gegenüber 3 und der Reaktion 2 gegenüber 4.

A. GÖTZBERGER und **E. HOFMEISTER**, München: *Die Kristallisation aufgedampfter Antimon-Schichten.*

Beim Aufdampfen schlägt sich Antimon zunächst amorph nieder. Diese Modifikation ist jedoch instabil und das Antimon geht exotherm in die metallische Form über. Bei der Kristallisation werden zwei Typen unterschieden:

1.) Wenn die Schichtdicke kleiner als 2000 Å ist, setzt eine relativ langsame Kristallisation ein, die sich von den zufällig verteilten Keimstellen keimförmig ausbreitet (Umwandlung 1. Art). Der Kristallisationsbereich eines Keims ist jeweils vollkommen gleichmäßig durchkristallisiert. Bei schrägem Aufdampfen wurde eine sehr große Beweglichkeit der Antimon-Atome auf der Oberfläche dieser Bereiche beobachtet. Korngrenzen werden von ihnen jedoch nicht überschritten. Weiterhin treten bei geradem Aufdampfen, während die Umwandlung 1. Art noch nicht abgeschlossen ist, große Diokendifferenzen auf.

2.) Wird dagegen so schnell aufgedampft, daß eine amorphe Schicht entsteht, die dicker als 2000 Å ist, so tritt spontane Kristallisation ein. Diese Umwandlung 2. Art breitet sich ebenfalls von Kristallisationskeimen keimförmig aus, aber im Gegensatz zu 1.) mit einer Geschwindigkeit von mehr als 250 cm·sec⁻¹. Dabei entsteht kein gleichmäßiger Metallspiegel, sondern eine

Menge länglicher tangential angeordneter Kristalle. Dieser Kristallisationsvorgang wurde als Explosionswelle nach den Methoden der Gastheorie berechnet. Aus der Zündtemperatur (niedrigste Temperatur, bei der eine Kristallisation eintreten kann), der maximalen lokalen Temperaturerhöhung (≈ 400 °C), der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle und den Materialdaten konnte die Größenordnung der Kristalle abgeschätzt werden. Sie lag bei 13 µ. An zufällig vorhandenen Kristallisationszentren 1. Art wurden Beugungserscheinungen der „Kristallisationswelle“ beobachtet.

R. OHSE, Erlangen: *Optische Dickenbestimmung an anodisch oxydierten Aluminium-Schichten.*

Auf eine Glasplatte wurde im Hochvakuum ein Aluminium-Streifen aufgedampft. In einem Aluminium-Trog mit Fenster wurde diese Schicht oxydiert. Dazu wurde eine Ammoniumcitrat-Lösung mit $p_H = 5,5$ verwendet. Während des Oxydationsprozesses wurde der Phasenunterschied des von der Glasplatte und des von der Schicht reflektierten Lichts gemessen. Danach wurde die gesamte Glasplatte mit einer gleichmäßigen Aluminium-Schicht überzogen. In Reflexion konnte nun die Dicke des Aluminium-Kerns mit der Oxyd-Haut bestimmt werden. Diese letzte Messung war nötig, da bei der Oxydation ein Teil des Aluminiums in Lösung geht. Aus den beiden Messungen konnte die Dicke der Aluminium-Schicht und der Oxyd-Haut berechnet werden.

Es ergab sich, daß für einen bestimmten Elektrolyten die Dicke der Oxyd-Schicht nur von der Oxydationsspannung abhängt, wenn man eine Formierungszeit von etwa 4 min. abwartet. Nach dieser Zeit ist bereits die Grenzschiehtdicke erreicht. Die Abhängigkeit zwischen Schichtdicke und Oxydationsspannung ist linear; die Schichtdickenzunahme bei Spannungserhöhung um 1 Volt betrug 13,7 Å. Auf diese Weise kann die Schichtdickenzunahme für jeden Elektrolyten bestimmt werden. Die Dicke der Oxydationsschicht ist dann durch die Oxydationsspannung allein gegeben.

R. GREMMELMAIER, Erlangen: *GaAs-Photoelement.*

Es wird ein p-n-leitendes Photoelement aus polykristallinem GaAs beschrieben. Die Leerlaufspannung ist proportional dem Logarithmus, der Kurzschlußstrom direkt proportional der einfallenden Lichtintensität. Bei GaAs liegt das Maximum der spektralen Empfindlichkeit im Sichtbaren im Gegensatz zu einem früher an anderer Stelle untersuchten SiP-Element. Das Verhältnis eingestrahlte Leistung zu abgegebener elektrischer Leistung ist, gemessen mit Sonnenlicht, sehr hoch, es liegt um 4%. Der Kurzschlußstrom beträgt dabei 4,8 mA/cm².

W. MEISSNER, Herrsching: *Thermoelektrischer Homogeneffekt (1. Benedicks-Effekt).*

Der Effekt besteht im Auftreten einer Thermospannung im homogenen Material. Er konnte bisher noch nicht sicher nachgewiesen werden, weil durch Inhomogenitäten im Material ebenfalls Thermokräfte auftreten. Durch Vorversuche wurde gezeigt, daß die Inhomogenitätsthermokräfte linear mit der Temperaturdifferenz zwischen Heiz- und Kühlstelle des ringförmigen Materials zunehmen. Dabei waren Heiz- und Kühlstelle symmetrisch zueinander angeordnet, so daß kein Strom durch Homogenitätsthermokräfte auftreten konnte. Die eigentlichen Messungen zeigten, daß bei unsymmetrischer Anordnung von Heiz- und Kühlstelle der Zusammenhang zwischen Thermokraft und Δt für kleine Δt linear ist, und für größere Δt immer mehr von dieser Linearität abweicht. Aus den Vorversuchen wird gefolgert, daß der lineare Anstieg von den Inhomogenitätsthermokräften herrührt. Durch Extrapolation dieses Anstiegs auf größere Δt und Differenzbildung zwischen gemessener Kurve und der extrapolierten Geraden erhält man den Homogeneffekt allein. Daraus ergibt sich zwangsläufig ein Anstieg der Thermokraft mit einer höheren Potenz als 1 von Δt . Die Messungen an verschiedenen Stellen des ringförmigen Materials ergaben für den Homogeneffekt in guter Übereinstimmung die dritte Potenz des Temperaturgradienten mit verschiedenen Proportionalitätsfaktoren gleichen Vorzeichens für Ag, Au und Pt. Die vor der Messung getemperten Ringe befanden sich im Hochvakuum; der Thermostrom wurde durch das von ihm hervorgerufene Magnetfeld mit einer Magnetnadel gemessen.

In der Diskussion wurde vorgeschlagen, zur Umgehung der Inhomogenität einen Hg-Ring zu verwenden, daraufhin aber erwähnt, daß an den Berührungstellen mit der Gefäßwand ebenfalls Inhomogenitätseffekte auftreten können.

E. HOFMEISTER und E. MEYER, München: Messung des Brechungsindex von Fettsäure-Schichten auf Glas.

Es wurde der Brechungsindex n von Fettsäure-Schichten (Molekelkettenlänge $z = 14$ bis 25) gemessen, die eine Dicke von wenigen Molekellagen hatten. Die Bestimmung von n geschah bei Kenntnis der Schichtdicke aus der Elliptizität des unter dem Polarisationswinkel reflektierten Lichtes.

Monomolekulare Schichten auf H_2O zeigten, daß n als Funktion von z denselben Gang wie bei makroskopischen Schichten hat, aber für jedes z ungefähr 6 % unter dem makroskopischen Brechungsindex n_0 liegt.

Auf Glas wurden polymolekulare Schichten durch mehrmaliges Überziehen mit einer Fettsäure-Haut auf H_2O hergestellt. Es zeigte sich, daß n_0 bei um so dünneren Schichten erreicht wird, je länger die Molekeln sind. Für $z = 18$ war n gleich n_0 bereits für eine monomolekulare Schicht.

Zur Erklärung der Ergebnisse wurde angegeben, daß bei den Schichten auf H_2O die Abweichung des n gegenüber n_0 durch H_2O -Molekeln hervorgerufen wird, die sich zwischen die Fettsäuremolekeln einlagern. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß der gemessene Flächenbedarf solcher Schichten größer als der aus der wahren Molekelgröße zu erwartende ist. Bei den Schichten auf Glas wurde die Abweichung von n_0 derart gedeutet, daß der Meßwert des n sich dem Brechungsindex der Unterlage nähert, je geringer deren optische Abschirmung durch die Schichten ist. Bei kleinem z ($z = 14, 18$), wo sich Filme von aufgelockerter Packung, sog. „expanded films“, ausbilden, ist diese Abschirmung naturgemäß am geringsten.

D. RÜCKER, München: Zur Elektrolumineszenz des Siliciumcarbid.

Betreibt man einen p-leitenden SiC-Punktgleichrichter in der Sperrrichtung, so tritt in Anodennähe ein bläuliches, punktförmig verstreutes Leuchten auf. Man nimmt an, daß infolge einer Stoßionisation durch die wenigen in der p-Schicht vorhandenen Elektronen eine Träger-Lawinenbildung eintritt. Die Leuchterscheinung rührt dann von der Rekombination der Ladungsträger an Aktivatoren her. Das Spektrum zeigt drei deutlich auflösbare Banden.

Bei Durchlaßbetrieb beobachtet man ein gelbliches, flächenhaftes Kathodenleuchten, das durch die Rekombination der über die p-n-Schicht ins p-Gebiet injizierten Träger zustandekommt. Bei tiefen Temperaturen enthält das kathodische Spektrum die zwei langwelligeren von den drei Banden des anodischen Spektrums. Bei normaler Temperatur verschwindet die kurzwelligere von diesen beiden auch noch. Die Ergebnisse können mit der Theorie von M. Schön gedeutet werden: Sie läßt eine Benachteiligung kurzwelliger Übergänge bei niedriger Erregungsdichte (wie sie beim kathodischen Leuchten vorliegt) erwarten sowie eine Benachteiligung der kurzwelligen Übergänge bei zunehmender Temperatur. Weiter ergab sich, daß die Gesamtintensität mit steigender Temperatur abnimmt. Zusammenfassend wird gefolgert, daß die alte Vorstellung eines Temperaturleuchtens im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der spektralen Verteilung und der Intensität nicht aufrechtzuerhalten ist, weiter, daß dem kathodischen und dem anodischen Leuchten gleiche Elementarvorgänge zugrundeliegen. [VB 705]

Bourke Lecture der Faraday Society

Am 8. Mai 1955 in Cambridge

D. F. HORNIG, Providence (USA): Application of Shock Waves to Chemical Problems.

Vortr. berichtete über Forschungsergebnisse einer Arbeitsgruppe der Brown Universität in Providence, von der Dr. E. F. Greene besondere Erwähnung verdient.

Als Versuchsausrüstung diente ein Rohr, in dem, durch ein dünnes Diaphragma getrennt, ein hoch komprimiertes Gas neben einem Gas mit niedrigem Druck eingeschlossen waren. In dem Gas mit geringem Druck können sehr hohe Temperaturen erzeugt werden, wenn das Diaphragma zerbricht und das Gas durch die Stoßwelle komprimiert wird. Bei einem idealen Gas ist der Temperaturanstieg gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \cdot \frac{p(\text{Ende})}{p(\text{Anfang})}$$

So können leicht Temperaturen über 5000 °C erreicht werden.

Zunächst wurde die Kompressionsgeschwindigkeit untersucht. Durch Lichtreflexion an der Front der Stoßwelle konnte gezeigt werden, daß — ausgenommen bei sehr schwachen Stoßwellen — die Kompression in weniger als 20 Zusammenstößen stattfindet. Dann wurde die Anregungsgeschwindigkeit der

inneren Freiheitsgrade untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß bei Wasserstoff mehrere hundert Zusammenstöße notwendig sind, um die Molekelrotation in das thermische Gleichgewicht zu versetzen; der gleiche Vorgang erfordert bei schweren Gasen jedoch nur etwa 10 Zusammenstöße. Andersen zeigte, daß bei CO_2 die Front der Stoßwelle normal und ohne Einfluß auf die Gesamtviskosität ist, mit deren Hilfe man versucht hat, die zu starke Schallabsorption zu erklären. Da er zeigte, daß nur Rotations- und keine Schwingungsanregung in der Front der Stoßwelle vorliegt, muß die anormale Schallabsorption mit der Schwingungsanregung zusammenhängen.

Die entstehenden sehr hohen Temperaturen wurden zum Studium von chemischen Reaktionen verwandt. Es wurden Emissions- und Absorptionsspektren von CN, CH und C_2 und anderen Radikalen erhalten neben kontinuierlichen Spektren, die in einigen Fällen Singlett/Triplett-Übergängen zugeordnet werden können. Mit Photomultipliern und Filmkameras konnten Prozesse verfolgt werden, die sich in einigen Mikrosekunden abspielen. Durch Messen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einfallenden und der an starren Oberflächen reflektierten Wellen konnte Greene zeigen, daß der hohe Wert für die Dissoziationsenergie von 225 kcal/Mol für Stickstoff richtig ist. Aus der Veränderung der Geschwindigkeit mit der Zusammensetzung von F_2 /Ar-Gemischen fand Wray für F_2 eine Dissoziationsenergie von 32 ± 4 kcal/Mol; an der oberen Grenze bei 38,4 kcal/Mol wurde dieser Wert unabhängig von der absoluten Geschwindigkeit bestimmt.

Die Dissoziationsgeschwindigkeit von Br_2 in Br_2 /Ar-Gemischen wurde von Palmer untersucht. Nach vorläufigen Ergebnissen liegt zwischen 1400 und 1800 °C eine bimolekulare Reaktion vor mit einer Konstanten:

$$k_1 = \frac{A}{T^{1,5}} e^{-D/RT} [\text{cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}].$$

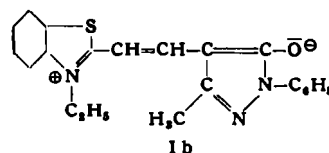
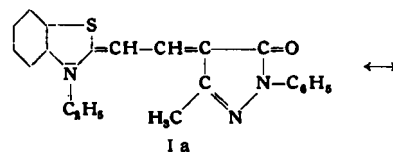
Darin bedeutet D die Dissoziationswärme von Br_2 (45,5 kcal/Mol) und $\log A = 19,9$. Diese Formel stimmt mit Palmers Versuchsergebnissen und den bei Zimmertemperaturen gewonnenen Daten von Villard und Strong überein. Der hohe Wert für den Frequenzfaktor zeigt ebenso wie die Temperaturabhängigkeit, daß sich bei der Dissoziation ein komplexer Vorgang abspielt. [VB 721]

Marburger Chemische Gesellschaft

Am 18. Juli 1955

L. G. S. BROOKER, Rochester: Die Absorption der Merocyanine.

Merocyanine entstehen durch Verknüpfung eines basischen N-Heterocyclus durch Methin-Gruppen mit einer sauren, ringgeschlossenen Keto-methylen-Komponente in der Art, daß das Hetero-N-Atom und die Carbonyl-Gruppe Teil eines vinylogenen Carbonamid-Systems werden. Damit sind die Merocyanine durch eine unpolare (z. B. Ia) und eine dipolare Grenzstruktur (Ib) wiederzugeben.



Merocyanine lassen sich danach als Kreuzung aus den entspr. Cyaninen und Oxonolen betrachten, z. B. I als Kreuzung zwischen II und III.

