

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 Siliciumcarbids.

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:

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

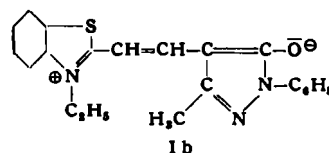
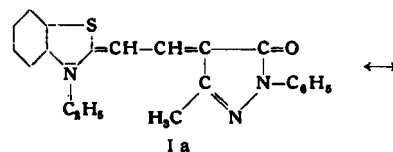
Darin bedeutet D die Dissoziationswärme von Br_2 (45,5 kcal/Mol) und $\log A = 19,9$. Diese Formel stimmt mit Palmers Versuchsergebnissen und den bei Zimmertemperaturen gewonnenen Daten von Villard und Strong überein. Der hohe Wert für den Frequenzfaktor zeigt ebenso wie die Temperaturabhängigkeit, daß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

Marburger Chemische Gesellschaft

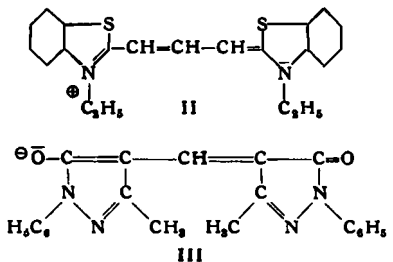
Am 18. Juli 1955

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

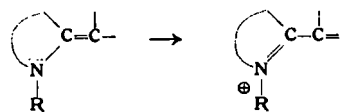
Merocyanine entstehen durch Verknüpfung eines basischen N-Heterocyclus durch Methin-Gruppen mit einer sauren, ringgeschlossenen Keto-methylen-Komponente in der Art, daß das Hetero-N-Atom und die Carbonyl-Gruppe Teil eines vinylogenen Carbonamid-Systems werden. Damit sind die Merocyanine durch eine unpolare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



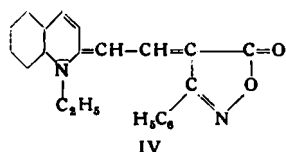
Merocyanine lassen sich danach als Kreuzung aus den entspr. Cyaninen und Oxonolen betrachten, z. B. I als Kreuzung zwischen II und III.



Das Absorptionsmaximum von z. B. I sollte daher bei $\frac{\lambda_{II} + \lambda_{III}}{2}$ liegen. In Wirklichkeit absorbiert I aber kurzwelliger. Die Abweichung („Deviation“) vom geforderten Wert hängt von der Natur der Heterobase und der Ketomethylen-Verbindung ab. Unter „Basizität“ eines Hetero-Ringes wird hier die Tendenz verstanden, Elektronen nach



in das konjugierte System hineinzuschieben. Für die „Acidität“ der Keto-methylen-Verbindungen gilt das Umgekehrte. Bei Kombination von Ringen wachsender Basizität mit der gleichen, schwach sauren Keto-methylen-Verbindung nimmt die „Deviation“ ab, d. h. hier ist stets die unpolare Grenzstruktur energieärmer. Entspr. läßt sich beobachten, wenn bei konstanter, schwacher Heterobase der Keto-methylen-Ring variiert wird. Durch Kombination eines stark basischen Hetero-Ringes mit einer stark sauren Methylen-Komponente wie z. B. in IV, entsteht ein Merocyanin, welches in Pyridin unter Bevorzugung der unpolaren Grenzstruktur eine starke



„Deviation“ zeigt. Auf Zusatz von Wasser tritt enorme Solvatochromie auf, bei der unter bathochromer Verschiebung schließlich ein „isoenergetischer Punkt“ erreicht wird. Bei weiterem Wasserzusatz hypsochrome Verschiebung wegen Bevorzugung der polaren Grenzstruktur. Die Änderung der Extinktion wird bei diesem Vorgang als besonders charakteristisch angesehen. Der Solvatochromieumfang ist bei Farbstoffen mit bevorzugter polarer Grenzstruktur besonders groß; er steigt außerdem mit zunehmender Kettenlänge. [VB 709]

GDCh-Ortsverband München

Am 28. Juni 1955

H. KREBS, Bonn: *Neue Probleme der anorganischen Kristallchemie.*

Die für die organische Chemie allgemein anerkannte Resonanzlehre (Mesomerie) läßt sich auf anorganische Kristallgitter sinngemäß übertragen.

In einem Steinsalzgitter haben die p-Elektronenpaare des Anions das Bestreben, die bei der Ionisation frei gewordenen Quantenzustände am Kation durch homöopolare Bindung wieder zu besetzen. Im SrS z. B. kann in allen mesomeren Strukturen nur jeweils eines der ein S^{2+} umgebenden S^{2-} eine solche Bindung eingehen, da am Sr^{2+} nur ein s-Quantenzustand zur Verfügung steht. Im PbS hingegen sind am Pb^{2+} drei p-Quantenzustände frei, in der Hälfte aller möglichen Strukturen ist eine Bindung Pb-S homöopolar. Entlang den Gittergeraden [100] entstehen so Resonanzketten, die bis auf die Anordnung der Elektronen (pc-Typ statt pr) denen in organischen konjugierten Systemen analog sind. Schwarze Farbe und Halbleitereigenschaften des PbS sind daher ähnlich zu deuten wie die entspr. Eigenschaften des Graphits.

Isoelektronisch mit dem PbS sind die Elemente As, Sb und Bi, die daher in steinsalzhähnlichen Gittern kristallisieren. In den Zinn-Phasen vom Typ des MgTi bilden die Ti^{2+} ein primitiv kubisches Gitter mit Resonanzketten entlang den Gittergeraden [100]. Im LiTi und LiHg sind die Quantenzustände wie im H_2^+ -Ion nicht voll besetzt. Mehr als 1 Elektron pro Quantenzustand führt im LiBi zu einer tetragonalen Verzerrung des Gitters (p-Elektronenpaar des Bi- entlang [001] ausgerichtet). Im hexagonalen Selen, mit seinem steinsalzhähnlichen Gitter alternieren auf Geraden schräg zu den Schraubenachsen zwei p-Elektronen, die zwei Atome miteinander verbinden, mit einem einsamen p-Elektronenpaar. Hier tritt Resonanzbindung auf mit vier Elektronen in drei p-Quantenzuständen (vgl. He_3^+ -Ion).

Im TiC gehen die d-Elektronen der Dreiergruppe (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) Resonanzbindungen vom π -Typ mit den p-Elektronen des Kohlenstoffs ein. Im NbO¹⁾ bedingen Resonanzbindungen vom σ -Typ zwischen den beiden d-Elektronen der Zweiergruppe und den beiden p-Elektronen des Sauerstoffs eine quadratische Umgebung

¹⁾ G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 1 [1941].

eines jeden Atoms. Die d-Elektronen der Dreiergruppe am Nb und p-Elektronen sowie p-Elektronenpaare am Sauerstoff betätigen Resonanzbindungen (teilweise 3 Elektronen auf 2 Quantenzustände), die den ausgeprägten Antiferromagnetismus der Verbindung zur Folge haben. Stoffe wie TiO und TiN²⁾ mit ihrer ausgeprägten Lückenstruktur und großen Phasenbreite stellen dann Übergangsglieder zwischen TiC und NbO dar³⁾. [VB 708]

GDCh-Ortsverband Bonn

Am 21. Juni 1955

H. J. ANTWEILER, Bonn: *Bewegungen des Elektrolyten durch Gleich- und Wechselströme.*

An flüssigen Elektroden treten schnelle Bewegungen des Elektrolyten auf, wenn an den Elektroden Flächen mit unterschiedlicher Grenzflächenspannung entstehen: Elektrolyt und Elektrode bewegen sich von niedriger zur hohen Grenzflächenspannung („Maxima“ der Polarographie). An Gefäßwänden wird ferner außer der üblichen elektro-osmotischen Strömung eine zweite — quer dazu gerichtete — Bewegung des Elektrolyten beobachtet, wenn Flächen mit unterschiedlichem elektrokinetischen Potential aneinanderstoßen („ β -disturbance“ der Elektrophorese). Eine dritte Bewegungsart wurde gefunden, wenn bei Gleich- oder Wechselstromelektrolysen benachbarte Flüssigkeitselemente mit unterschiedlichen Stromdichten belastet werden; der Elektrolyt bewegt sich vom Ort niedriger Stromdichte zum Ort höherer Stromdichte. Es ist gleichgültig, ob Stromdichtegradient durch einen Konzentrationsgradienten oder durch eine geeignete Querschnittsveränderung des Stromleiters hervorgerufen wird.

Werden z. B. in ein Becherglas mit n/100 Kaliumchlorid-Lösung Elektroden eingeführt und wird zwischen den Elektroden mit einer feinen Kapillare ein Tropfen destillierten Wassers zum Schweben gebracht, so wird der Tropfen beim Einschalten des Stromes zu einer Linse quer zur Strombahn auseinandergezogen. Umgekehrt wird in destilliertem Wasser ein Tropfen n/50 Kaliumchlorid-Lösung in Richtung der Strombahnen momentan auf das vier- bis fünffache vergrößert (er vergrößert seinen Radius längs der Strombahn und verkürzt ihn quer zur Strombahn). Wird in einem Standzylinder n/100 Kaliumchlorid-Lösung mit destilliertem Wasser überschichtet und in der Überschichtungsfläche zwei Elektroden angebracht, so biegt die Überschichtungsfläche beim Einschalten des Stromes um etwa einen Millimeter nach unten durch. Wenn durch Blenden in Elektrolyten der Querschnitt scharf verengt wird, dann werden beim Stromdurchgang an den Verengungsstellen ebenfalls Elektrolytbewegungen bis zu einer Geschwindigkeit von einigen mm/sec beobachtet.

Eine Deutung der Elektrolytbewegungen nach Größe und Richtung kann aus der elektrodynamischen Grundgleichung für die Anziehungskraft (k) zweier paralleler, stromdurchflossener Leiter der Länge l im Abstand r gewonnen werden:

$$k = 2 i_1 i_2 l r^{-1}$$

i_1 und i_2 sind die Stromstärken in dem einen und dem anderen Leiter. Wenn man im stromdurchflossenen Elektrolyten ein beliebiges Raumelement betrachtet, so wird es von den beiden — quer zur Stromrichtung — benachbarten Raumelementen angezogen; die Kraft zum benachbarten Raumelement größerer Stromdichte ist größer als zum benachbarten Raumelement kleinerer Stromdichte; es bleibt somit eine resultierende Kraft zur größeren Stromdichte, die als Ursache der „Stromdichtegradientenströmungen“ anzusehen ist. [VB 719]

GDCh-Ortsverband Aachen

Am 28. Juni 1955

H. DRESIA, Aachen: *Über eine radiologische Betriebsanalyse von Kaliumsalzen.*

⁴⁰K, das in allen Kalium-Vorkommen mit einer Häufigkeit von 0,012% auftritt, ist ein β -Strahler. Durch Messung der emittierten β -Strahlung mit β -Flüssigkeitszählrohren läßt sich das Kalium in Lösungen verhältnismäßig genau (ca. 1% Meßfehler) und schnell quantitativ bestimmen. Die chemische Zusammensetzung der Lösungen hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Messungen. Die Abhängigkeit von der Dichte der Lösung kann durch wenige Eichmessungen mit Reinsubstanzen quantitativ erfaßt werden. Mit Hilfe von zwei oder mehreren großen

²⁾ P. Ehrlich, Z. anorg. allg. Chem. 259, 1 und 260, 19 [1949].

³⁾ Vgl. eingehendere Veröffentlichungen: H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 278, 82 [1955] und Acta Cryst. im Druck; H. Krebs und W. Schottky in: „Halbleiterprobleme“, Vieweg, Braunschweig 1954, S. 25.