

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 Aktivoren 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:

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

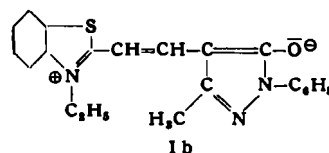
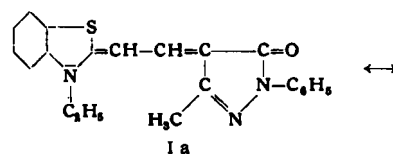
Darin bedeutet D die Dissoziationswärme von Br_2 (45,5 kcal/Mol) und $\log A = 19,9$. Diese Formel stimmt mit Palmers Versuchsergebnissen und den bei Zimmertemperaturen gewonnenen Daten von Villard und Strong überein. Der hohe Wert für den Frequenzfaktor zeigt ebenso wie die Temperaturabhängigkeit, daß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

