

terdurchlässigkeiten eindeutig bestimmt sind — bei den *Landschen* Versuchen nachgemessen, so ist keine Abweichung zwischen den mit den *Graßmannschen* Mischgesetzen gefundenen und den praktischen Meßwerten festzustellen. Bei den *Landschen* Versuchen kommt es wesentlich auf die Art und Auswahl der im Bild wiedergegebenen Farbvalenzen, sowie auf die Toleranz, die man dem Problem der Farbwiedergabe zu gewähren bereit ist, an.

Die theoretischen Überlegungen *Lands* beziehen sich nur auf die Farbpempfindung und nicht auf die Farbvalenz. Damit unterliegen die von *E. Land* ermittelten Gesetzmäßigkeiten in erster Linie dem Farbkontrast und der Umstellung der Farbstimmung und damit einer — vom Beobachter abhängenden — Streubreite, die sich sogar in Farbverwechslungen äußern kann. Die *Landsche* Theorie ersetzt also nicht die bisherigen Farbtheorien, erweitert jedoch die Kenntnisse über den Mechanismus des Farbensehens.

W. Czulius (Erlangen) berichtete über „Halbleiter-p-n-Übergänge als Teilchenzähler“. p-n-Übergänge in Germanium und Silicium werden seit kurzem als Zähler für geladene Teilchen (Protonen, Deuteronen, ^3He , α -Teilchen und Spaltstücke) benutzt. Auf einer Scheibe reinen Siliciums (~ 10 mm Durchmesser) wird entweder durch Aufdampfen oder durch Diffusion eine Zone hochdotierten Siliciums gebildet, welche bis zu 10μ stark sein kann. An der Grenzfläche bildet sich eine Raumladungsschicht von $\sim 0,1 \mu$ Stärke aus. Ein einfallendes geladenes Teilchen löst in der reinen Silicium-Schicht (der sog. Feldzone) einen Ionisations-schauer aus, der als elektrischer Impuls beobachtet werden kann. Die Impulsdauer liegt bei 10^{-9} sec. Die Energieauflösung ist besser als 4 %. Die untere Nachweisgrenze wird durch die Dicke der hochdotierten Vorderschicht bestimmt, so daß α -Teilchen der Energie 1 MeV noch gezählt werden, da sie die Vorderschicht noch zu durchdringen vermögen.

Die Vorteile des Halbleiterzählers liegen in seinen geringen Abmessungen (Volumen 1 mm^3), der geringen Impulsdauer, dem Arbeiten ohne Hochspannung und Füllgas. Nach Beschuß mit

10^{14} – 10^{15} Teilchen ändert sich die den Zusammenhang von Teilchenenergie und Impulsgröße vermittelnde Kennlinie, was auf eine Veränderung der Feldzone zurückzuführen ist, in der durch den Teilchenbeschuß Gitterfehler gebildet werden.

β -Teilchen können ebenfalls gezählt werden, das Auflösungsvermögen ist bisher nicht befriedigend. Langsame Neutronen lassen sich über Spalttrümmer oder n, α -Prozesse zählen.

α -bestrahlte Kupfer-Oberflächen hat *W. Marth* (T.H. München) untersucht. Zur Untersuchung der Strahleneinwirkung auf Festkörperoberflächen sind schnelle geladene Teilchen besonders geeignet. Sie werden im Festkörper rasch abgebremst und erzeugen dabei wegen ihres großen Stoßwirkungsquerschnittes hohe Gitterdefektdichten nahe der Oberfläche. Es wurde an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (Lackabdrücke) die Änderung der Oberflächenstruktur von elektrolytisch geätztem Kupfer durch den Beschuß mit energiereichen α -Teilchen (5,3 MeV) einer Polonium-210-Quelle (0,1 Curie) verfolgt. Es zeigte sich, daß die ursprünglich furchenreiche Metallfläche durch den α -Beschuß eingeebnet wird. Bei einer Dosis von rund $5 \cdot 10^{15}$ α -Teilchen/cm² ist die Oberfläche praktisch glatt geworden. Für diese Einebnung der etwa 2000 Å tiefen Furchen ist ein Transport von rund $5 \cdot 10^{16}$ Kupferatomen/cm² erforderlich. Es wird angenommen, daß die in Stoßkaskaden entstandenen Zwischengitteratome den wesentlichen Beitrag zum beobachteten Stofftransport in der bestrahlten Fläche liefern. Diese Untersuchungen wurden nur bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Ein ähnlicher Effekt der Atomwanderung durch Bestrahlung wurde an gepreßtem ^{10}B -Pulver beobachtet. Die Härte der Preßlinge (Eindruckmikrohärteprüfer) ist vorwiegend durch den Zusammenhalt zwischen den einzelnen (selbst sehr harten) Körnern bedingt. Bei Bestrahlung mit einer Dosis von $2 \cdot 10^{18}$ thermischen Neutronen nimmt die Härte um 12 % zu, was anzeigt, daß die Körner durch die Bestrahlung mit den durch die Kernreaktion $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ entstandenen energiereichen α -Teilchen und ^7Li -Teilchen zusammensintern. [VB 332]

Diskussionstagung über Spektroskopie

4. bis 6. Mai 1960 in Heidelberg

Vom 4. bis 6. Mai fand in Heidelberg aus Anlaß der 100-jährigen Wiederkehr der Entdeckung der Spektralanalyse durch *Bunsen* und *Kirchhoff* eine Diskussionstagung über aktuelle Probleme der Spektroskopie statt. In einer Festsitzung würdigte *K. Freudenberg*, Heidelberg, das Leben und Wirken *Bunsens*. *G. Scheibe*, München, gab einen Überblick über die Auswirkung der Entdeckung *Bunsens* und *Kirchhoffs* bis in die Gegenwart. In 25 Diskussionsvorträgen berichteten Spektroskopiker des In- und Auslands aus ihren Arbeitsgebieten.

G. Herzberg, Ottawa (Canada), befaßte sich mit der Strukturauflösung des CH_3 - und CH_2 -Radikals. Ausgehend von früheren Untersuchungen an Kometenspektren wurden bisher folgende Radikale untersucht: C_3 , NH_2 , HCO , HNO , NCO , NCS . Nunmehr konnten auch CH_3 - und CH_2 -Radikale in ausreichender Konzentration durch Blitzlicht-Photolyse von Dimethylquecksilber und Aceton bzw. Diazomethan im Vakuum-UV erzeugt werden. Die Rotationsfeinstruktur-Analyse der Elektronenabsorptionsbanden ergab für das CH_3 -Radikal eine ebene Struktur und einen C—H-Kernabstand von 1,069 Å. Die Lebensdauer beträgt 50 bis 100 μsec , das Ionisationspotential 9,84 eV. Das CH_2 -Radikal erwies sich als linear mit einem C—H-Abstand von 1,03 Å. Seine Lebensdauer ist von der Größenordnung der Stoßzeit (10 μsec).

H. Schüler, Hechingen, besprach Radikal-Dissoziationsprozesse von Benzol-Derivaten, die durch Glimmentladung hervorgerufen und durch Emissions- und Absorptionsspektroskopie im UV und im Sichtbaren untersucht wurden. Diskutiert wurden Spektrum und Struktur des Benzyl- und Xylyl-Radikals, die relativ stabil sind. Die Analyse der Spektren erlaubt es, die nach der Radikalbildung stattfindenden Rekombinationsreaktionen aufzuklären. Die Endprodukte wurden z.T. gas-chromatographisch getrennt und UV- oder IR-spektroskopisch identifiziert. Besonderes Interesse verdienen die Befunde der Photolyse des Benzols, bei der u. a. Toluol, Äthylbenzol, cis-Diphenyl-butadien, Diphenyl, Naphthalin u. a. m. gebildet werden. Darüber hinaus fallen auch Polymerisate vom Typus des Polystyrols mit Molekulargewichten zwischen 400 und 700 an.

H. Krempl und *G. Scheibe*, München, diskutierten eine Methode zur Messung sehr hoher Temperaturen im veränderlichen Plasma und deren Anwendung zur Erklärung des Anregungsmechanismus von Funkenspektren. *P. Swings*, Lüttich, gab einen ausführlichen Überblick über Probleme der Spektroskopie in der Astro-

physik und *P. Migeotte*, Cointe-Selessin (Belgien) sprach über Aufnahmen des Sonnenspektrums auf dem Jungfraujoch.

Das UV-Absorptionsspektrum des Schwefeldioxyds im Bereich 2000 bis 1600 Å wurde von *B. Rosen* und *J. Dubois*, Cointe-Selessin (Belgien), neu aufgenommen. Die experimentellen Daten stimmen mit den halbempirischen Voraussagen von *Walsh* im allgemeinen überein. Aus dem Auftreten der antisymmetrischen ν_3 -Frequenz läßt sich ableiten, daß die S—O-Abstände im angeregten, gewinkelten SO_2 -Molekül verschieden groß sind.

Für die Genauigkeit spektrochemischer Analysen sind nach *H. Kaiser*, Dortmund, Fragen, die mit der Bearbeitung, insbes. der Verdampfung des Elektrodenmaterials zusammenhängen, von größter Bedeutung, wegen ihres oft „zufälligen“ Charakters aber schwer zu übersehen. Beim Abfunken bilden sich aus dem Elektrodenmaterial Dampf Wolken, die an den Elektroden wieder abgekühlt werden. Die Elektrodenform beeinflusst daher die Intensität der Linien. Weiter spielt die statistische Verteilung der Funkeinschläge eine Rolle, die je nach Anregungsart und Elektrodenform verschieden ist. Die Statistik kann bereits durch scheinbar geringfügige Einflüsse, z. B. durch Luftzug, gestört werden. Die Konstanz des Elektrodenabbrandes hängt u. a. mit der Probenvorbereitung zusammen. Weiter beeinflusst die Bindungsart von Legierungsbestandteilen die Linienintensität. In manchen Fällen können Intensitätsschwankungen durch eine verschiedene Abbauwahrscheinlichkeit der Legierungspartner im Funken erklärt werden. Chemische Prozesse, Rückdampfung, Legierungs- und Schlackenbildung sowie die Temperatur des Elektrodenkörpers sind weitere Gründe für Intensitätsunterschiede.

Die spektrochemische Analyse mit zeitaufgelösten Funken gestattet nach *K. Laqua* und *W.-D. Hagenah*, Dortmund, eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit. Die Zeitauflösung kann mit Hilfe einer rotierenden Scheibe (oder auch eines rotierenden Spiegels bzw. Prismas) erreicht werden. Ein Hilfsstrahlengang steuert die Funkenauslösung. Die an sich schon empfindliche Kupferfunken-Methode, bei der man die Probeförderung auf eine Kupfer-Elektrode bringt, eindampft und mit hartem Funken abfunkt, läßt sich bei Zeitauflösung des Funkens um einen Faktor 3 bis 5 empfindlicher machen. Auch Störungen durch fremde Linien lassen sich durch Zeitauflösung oft ausschalten, so die Störung der Antimon-Linie bei 2598 Å durch Eisen.

H. Specker, Dortmund, berichtete über chemische Anreicherungen zur Spektralanalyse. Besondere Vorteile ergibt die Anreicherung durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln¹⁾. Andere Anreicherungsverfahren sind Trennung durch Ionenaustauscher oder elektrolitische Methoden. Eine Variante stellen chemische Reaktionen direkt auf der Elektroden-Kohle dar: So können Wolfram-Verbindungen auf der Kohle zu Wolframcarbid umgesetzt und die anderen Bestandteile danach im Bogen abdestilliert werden.

Die Abhängigkeit der Intensität gewisser Linien im Hg-Spektrum von der Lebensdauer des unteren Zustandes und der Beobachtungsart untersuchten R. Ritschl und C. Poser, Berlin-Adlershof. In den bei ca. 10^{-2} Torr arbeitenden Quecksilber-Niederdruckbrennern²⁾ für Raman-Spektroskopie ist das Intensitätsverhältnis der Linien 4347 bzw. 4339 Å zur Linie 4358 Å wesentlich kleiner als in Mittel- und Hochdruckbrennern. Wie eine Untersuchung der Spektren zeigte, sind bei Mittel- und Hochdruckbrennern die Linien mit langlebigem unterem Term ($6^3P_{0,1,2}$) gegenüber denen mit kurzlebigen unterem Term (6^1P_1) relativ geschwächt. An Brennern mit variierbarem Quecksilber-Dampfdruck, bei denen die Emission der positiven Säule in kurzer (1,5 mm) und langer (100 mm) Schicht beobachtet werden konnte, ließ sich ein beträchtlicher Unterschied des Intensitätsverhältnisses der Linienpaare bei Quer- bzw. Längsbeobachtung feststellen. Demnach übt die Selbstabsorption einen wesentlichen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis in den verschiedenen Lampen aus; sie übertrifft darin meistens die Strom- und Druck-Variation.

E. Lippert, W. Lüder und H. Boos, Stuttgart, untersuchten aromatische Verbindungen mit zwei Fluoreszenzbanden, die senkrecht zueinander polarisiert sind³⁾. Die langwellige Absorption von p-N,N-Dialkylamino-benzonitrilen führt im wesentlichen in den Franck-Condon- 1L_a -Zustand, aus dem das System mit großer Wahrscheinlichkeit in den 1L_b -Zustand und von da aus entweder durch Emission der b-Fluoreszenz in den Grundzustand oder strahlungslos unter Ausbildung eines Dipolschwarms in den 1L_a -Gleichgewichtszustand übergeht. Gegen die unmittelbare Umwandlung aus dem 1L_b -Franck-Condon- in den 1L_a -Gleichgewichtszustand sprechen die beobachteten Konstitutions- und Temperaturabhängigkeiten der Fluoreszenzintensitäten. Die Aktivierungsenergie für die Löschung der a-Fluoreszenz des Dimethyl-Derivates in Butylchlorid beträgt 6 kcal/Mol. Bei längerer Bestrahlung wird ein Photolyseprodukt, vermutlich Benzonitril, erhalten, dessen Fluoreszenz in den Spektralbereich der b-Fluoreszenz der Ausgangssubstanz fällt.

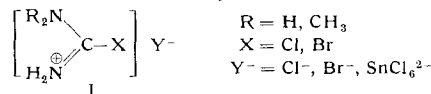
W. Zeil und H. Heel, Karlsruhe, berichteten über Kernresonanz-Untersuchungen an linearen und verzweigten Alkyl-Derivaten des Acetylen. Sie diskutierten ihre Befunde unter Berücksichtigung der Variation der Elektronegativität des C-Atoms und gaben eine Erklärung für die Anomalien der chemischen Verschiebung (σ) von Äthan, Äthylen und Acetylen und eine empirische Formel für die Elektronegativität als Funktion von σ . Die Annahme eines Hyperkonjugationseffektes ist zur Erklärung der Eigenschaften von methylierten Kohlenwasserstoffen nicht notwendig.

Ein Analog-Rechengemäß für die spektrochemische Mehrkomponentenanalyse beschrieb G. Bergmann, Dortmund. Für die Analyse von n Komponenten müssen n Extinktionen gemessen werden, die über einstellbare Potentiometer als Spannungen in das Gerät eingegeben werden. Das System der Extinktionskoeffizienten (n^2) wird mit Widerständen nachgebildet. Die Konzentrationen lassen sich am Ausgang des Geräts direkt als Spannungen ablesen. Bei gleichartigen Analysen verwendet man feste Widerstandssätze, bei variierenden Programmen zieht man mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten. Das Gerät kann insbesondere zur kontinuierlichen Analyse von dem Spektrometer durchströmenden Proben variierender Zusammensetzung dienen. Von besonderem Vorteil ist, daß die Kosten für derartige Geräte bei steigender Komponentenzahl nur etwa linear zunehmen.

Die Vorträge über das Gebiet der IR-Spektroskopie leitete Reinhard Mecke, Freiburg/Brsg., ein. An Hand umfangreicher Intensitätsmessungen an der $\omega_{C=O}$ - und $\omega_{C=C}$ -Bande konjugierter und nicht konjugierter ungesättigter Ketone (gemeinsam mit K. Noack) erläuterte der Vortr. die Bedeutung der Intensitätspektroskopie bei der Lösung chemischer Strukturprobleme. Ausgehend von der optischen Dispersionstheorie entwickelte er die theoretischen Grundlagen für ein neues, einfaches und doch genaues Intensitätsmeßverfahren, das im wesentlichen auf eine Bestimmung der Halbwertsbreite der Banden hinausläuft („Tan-

gentenmethode“). Das Verfahren, das bei Überlagerungsfreien, intensiven Banden rasch und ohne großen Aufwand durch direkte Auswertung der Registrierkurve recht genaue Intensitätswerte liefert, wurde gemeinsam mit W. Maeschlein, Brüssel, an Chloroform (ν_{CH} , δ_{CH}), Dioxan (ω_{C-O-C}) und Isopropylbromid (ω_{C-Br}) geprüft und ergab, verglichen mit anderen Auswertungsmethoden, recht gute Übereinstimmung.

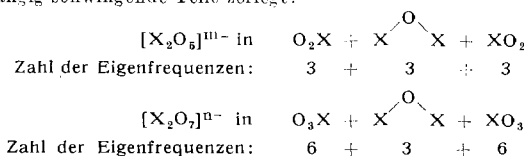
Manfred Kuhn und Reinhard Mecke, Freiburg/Brsg., berichteten über IR-spektroskopische und chemische Untersuchungen an Addukten aus Cyanamid und HCl bzw. HBr der Zusammensetzung $H_2N-C\equiv N \cdot 2 HX$. Die vollständige Analyse der IR-Spektren ergab, daß diese Addukte als Halogen-formamidinium-halogenide (I) formuliert werden müssen. Die Totalzuordnung der



Eigenfrequenzen zwischen 1 und 25 μ gelingt unter der Annahme einer ebenen Struktur mit C_{2v} -Symmetrie für das Kation, das infolge Mesomerie stabilisiert ist; zwischen den beiden C-N-Bindungen findet ein Bindungsausgleich statt. Der Bildungsmechanismus der Addukte dürfte über Nitrilium-Salze als Zwischenstufe verlaufen, die im Gleichgewicht mit den Halogen-formamidinen stehen. Da letztere im freien Zustand nicht beständig sind, stabilisieren sie sich unter Salzbildung. In wäßriger Lösung tritt Zerfall in die Ausgangskomponenten ein, die quantitativ erfaßbar sind.

Nach langjähriger Untersuchung der Wasserstoff-Brückenbindungen steht heute das experimentelle Material zu einer Klassifizierung zur Verfügung. D. Hadzi, Ljubljana (Jugoslawien), gab an Hand der Lage der OH-Valenzfrequenz im IR, der chemischen Verschiebung des Hydroxyl-Protons im Kernresonanzspektrum sowie aus dem röntgenographisch bestimmten O-O-Abstand eine Einteilung der Wasserstoff-Brücken in drei Gruppen, die sich durch die Form ihrer O-H...O-Potentialkurven unterscheiden. Man kennt einen Typ mit symmetrischer Potentialkurve mit doppeltem Minimum, einen weiteren mit symmetrischer Zwei-Minima-Potentialkurve sowie einen dritten Typ als Grenzfall einer symmetrischen Wasserstoff-Brücke mit nur einem Potentialminimum. Neutronenbeugungsmessungen zur Feststellung der Lage des Protons in der Brücke haben diese Auffassungen bekräftigt. Die Form der IR-Absorptionsbande wird in den beiden ersten Fällen auf einen Tunnel-Effekt des Protons zwischen den beiden Potentialminima zurückgeführt. Welcher der drei Typen bei einer bestimmten Substanz verwirklicht ist, hängt wesentlich vom Kristallfeld und nicht vom O-O-Abstand ab. Je nach Brückentyp ergeben sich durch statistische Betrachtung der Beobachtungsdaten charakteristische Mittelwerte für die Länge der O-O-Brücke bzw. für die OH-Frequenz.

J. Lecomte, Paris, untersuchte die IR-Spektren von anorganischen Anionen mit Brücken-Sauerstoffatom, z. B. $[X_2O_5]^{3-}$ ($X = J, S, Se$) und $[X_2O_7]^{4-}$ ($X = S, P, Cr$). Die Spektren lassen sich deuten, wenn man das Anion in erster Näherung in drei voneinander unabhängig schwingende Teile zerlegt:



Diese schematische Zerlegung ist erlaubt, weil die Kraftkonstanten der XO_2 - bzw. XO_3 -Gruppe wesentlich größer sind als die der gewinkelten Gruppe XOX , so daß eventuelle Kopplungseffekte unberücksichtigt bleiben können. Beim $Na_2H_2P_2O_7$ kann man spektroskopisch eine α - und eine β -Form unterscheiden.

G. Rudakoff, Jena, diskutierte die spektroskopisch ermittelten thermodynamischen Daten von ca. 40 Carbonsäuren. Als Durchschnittswerte für die bei Assoziationsgleichgewichten auftretenden thermodynamischen Größen fand er für die Gleichgewichtskonstante 20 bis 50 l-Mol⁻¹, für die Enthalpie 10 kcal/Mol und für die Entropie 20 cal-Mol⁻¹-Grad⁻¹.

Eine Methode zur Aufnahme der Absolutextinktionskoeffizienten von H_2O sowie von konzentrierten sauren und alkalischen wäßrigen Lösungen entwickelte Th. Ackermann, Münster. Der Maximal-Extinktionskoeffizient der beiden OH-Valenzschwingungen des reinen Wassers ergab sich zu $3300 \pm 10\%$, derjenige der Deformationsfrequenz zu $1000 \pm 10\%$. In sauren und in alkalischen Lösungen wurde eine wesentliche Intensitätsabnahme der Grundschwingungen, dafür aber das Auftreten eines breiten Kontinuums zwischen 2 und 9 μ beobachtet. Da diese Zusatzabsorption für

¹⁾ Näheres s. H. Specker, M. Cremer u. E. Jackwerth, Angew. Chem. 71, 492 [1959].

²⁾ G. Schreiber, Exp. Techn. Physik 6, 85 [1958].

³⁾ Vgl. Angew. Chem. 71, 737 [1959].

saure und alkalische Lösungen die gleiche ist, konnte der Vortr. den von *Falk* und *Guigère*⁴⁾ geführten spektroskopischen Beweis für die Existenz des H_3O^+ -Ions als unzutreffend erkennen. Die Zusatzabsorption wurde auf der Grundlage einer früheren Arbeit⁵⁾ durch die Bewegung von Defizit- oder Überschußprotonen in Assoziationskomplexen des Wassers erklärt.

E. K. Plyler und *E. D. Tidwell*, Washington (USA), berichteten über die Untersuchung der Rotationsfeinstruktur des N_2O -Moleküls im Bereich von 2400 bis 3500 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer (Auflösungsvermögen 0,02 cm^{-1}). Sie ergab Präzisionswerte nicht nur für die Moleküldaten, sondern in Kombination mit Messungen im Mikrowellenbereich auch für die Lichtgeschwindigkeit ($c = 299\,793,3 \pm 0,8 \text{ km/sec}$).

Vergleichende IR-Untersuchungen an Stickstoff-Heterocyclen des Acridin- und Phenazin-Typus und ihren Hydro- bzw. Deuterochloriden diskutierten *H. H. Perkampus* und *E. Baumgarten*, Hannover. Die Spektren wurden dadurch gewonnen, daß zunächst die Base auf einer gekühlten Steinsalz-Platte in dünner

⁴⁾ *M. Falk* u. *P. A. Guigère*, *Canad. J. Chem.* 35, 1195 [1957].

⁵⁾ *E. Wicke*, *M. Eigen* u. *Th. Ackermann*, *Z. physik. Chem. N. F.* 1, 340 [1954].

Schicht kondensiert und spektroskopiert wurde. Bedampfen mit HCl bzw. DCl ergab eine für die Chloride gerade zweckmäßige Schichtdicke. Die Hydrohalogenide (Chloride und Bromide) verhalten sich in Anzahl und Lage der Banden ähnlich wie die isoelektronischen Grundkohlenwasserstoffe.

W. Lüttke, *R. Kübler* und *S. Wecherlin*, Freiburg/Brsg., berichteten über die Lokalisierung der N—N-Frequenz in den IR-Spektren des Diazonium-Ions und aromatischer Azo-Verbindungen mittels der ^{15}N -Methode. Die Zahlenwerte der N=N-Frequenz ergaben sich durch Messung von markiertem cis-Azobenzol (1511 cm^{-1}), einseitig p-substituierten Azobenzolen (1416 $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$) sowie von Diazoaminobenzol (1516 cm^{-1}) und seinem Silber-Salz (1362 cm^{-1}). Im dimeren Nitrosobenzol, das cis-Struktur besitzt, liegt die N—N-Frequenz bei 1256 cm^{-1} .

Hans Wolff und *D. Staschewski*, Heidelberg, haben Raman-Untersuchungen insbes. der NH-Valenzschwingungen prim. aliphatischer Amine bei verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Lösungsmitteln vorgenommen. Die Intensitätsverschiebungen konnten vollständig gedeutet werden und beweisen, daß die Amine unter geeigneten Bedingungen ähnlich den Alkoholen, wenn auch wesentlich schwächer, über Wasserstoff-Brücken assoziieren. [VB 329]

Rundschau

Diamanten in Meteoriten entstehen beim Aufschlag, haben *M. E. Lipschutz* und *E. Anders* aus Untersuchungen am Canyon-Diablo-Meteoriten geschlossen. Nach Bildung der *Widmannstättenschen* Figuren muß der Meteorit stark erhitzt und schnell abgekühlt worden sein, da Martensit nachgewiesen wurde. Die schnelle Abkühlung kann nur geschehen sein, nachdem die Partikel ihre jetzige Kleinheit erreicht hatten. Thermodynamische Berechnungen und Strukturuntersuchungen weisen auf Fe_3C als den wahrscheinlichen Vorgänger des Diamanten im Meteoriten. Nach der Keimbildung unter hohem Druck scheinen die Diamanten unter niedrigem Druck weitergewachsen zu sein. Auf diese Weise entfällt die Notwendigkeit, Körper von mindestens Mondgröße anzunehmen, um auf den nötigen Druck von $3 \cdot 10^4$ Atmosphären zu kommen. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 49 R).—Hoe. (Rd 266)

Die Curie-Temperatur kleiner Ni-Teilchen unter 50 Å ist erheblich erniedrigt, wie *Dietrich Schultze* feststellte. Durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ auf Silicagel bei 400 °C im H_2 -Strom und Sintern bei 438 °C wurden Präparate mit $4 \cdot 10^3$ bis $8 \cdot 10^6$ Ni-Atomen pro Domäne erhalten. Die größeren Teilchen zeigten asymptotische Annäherung an den Wert der Curie-Temperatur massiven Nickels. (Naturwissenschaften 47, 128 [1960]).—Hoe. (Rd 225)

Die Löslichkeit von Quarz haben *J. A. Van Lier*, *J. Th. G. Overbeck* und *P. L. de Bruin* gemessen. Quarz-Partikel von 3 bis 15 μ wurden mit NaOH (10^{-3} und 10^{-1}n) behandelt. Die Messungen zeigen die Gegenwart einer gestörten Schicht an der Partikeloberfläche an, deren Dicke zu etwa 300 Å abgeschätzt wurde. Nach Entfernung der gestörten Schicht folgt die Löslichkeit in Wasser der Gleichung

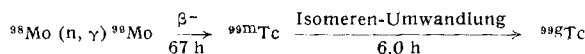
$$\log C = 0,151 - \frac{1162}{T} \quad (C \text{ in Mol SiO}_2/\text{kg})$$

Bei 25 °C beträgt die Löslichkeit $1,8 \cdot 10^{-4}$ Mol SiO_2/kg , die Geschwindigkeitskonstante $\sim 10^{-15}$ mg SiO_2/cm^2 Oberfläche-sec und die Aktivierungsenergie + 34 kcal/Mol. NaCl in Konzentrationen $< 10^{-1}\text{n}$ erhöht die Lösungsgeschwindigkeit; bei einer NaCl-Konzentration von 10^{-1}n wird außerdem die Löslichkeit vergrößert. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, S. 16—I).—Ko. (Rd 271)

^3He wird nicht superflüssig bis herab zu 0,24 °K, wie Messungen der Wärmeleitfähigkeit von *D. M. Lee* und *H. A. Fairbank* ergaben. Im Gegensatz zu dem starken Anstieg bei ^4He unterhalb 2,19 °K fällt die Wärmeleitfähigkeit des flüssigen ^3He monoton auf $7 \cdot 10^{-5}$ Watt- $\text{cm}^{-1}\text{Grad}^{-1}$ bei 0,24 °K. ^3He sollte bei tiefen Temperaturen andere Eigenschaften haben als ^4He , da es eine ungerade Zahl von Bausteinen enthält und damit in der statistischen Thermodynamik nicht der *Bose-Einstein*-Statistik, sondern der *Fermi-Dirac*-Statistik gehorchen soll. Aus dem Wärmetransport durch Konvektion wurde geschlossen, daß bei 0,5 °K ein Dichtemaximum auftritt. Um die von *Abrikosow* und *Chaladnikow* vorausgesagte T^{-1} -Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit nachzuweisen, müßten die Messungen zu noch tieferen Temperaturen ausgedehnt werden. An der Grenzfläche ^3He -Kupfer tritt ein ähnlicher Isolationseffekt auf wie er von *P. L. Kapitza* zwischen superflüssigem ^4He und Kupfer beobachtet wurde. (Phys. Review 116 (2), 1359 [1959]).—Hoe. (Rd 227)

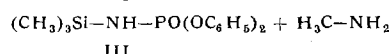
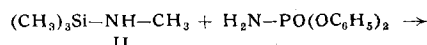
Die Spektren von Na und K in flüssigem NH_3 maßen *R. C. Douthit* und *J. L. Dye*. Die Gestalt der Absorptionskurven ist für beide Metalle gleich und konzentrationsunabhängig. Bei höheren Temperaturen wird die Kurve zu niedrigeren Energien verschoben. Das deutet darauf hin, daß der Absorptionsprozeß im nahen IR (6800 cm^{-1}) die Anregung des Elektrons bewirkt und daß dieser Prozeß für verdünnte Lösungen der beiden Metalle der gleiche ist. Na-Lösungen gehorchen dem *Beerschen* Gesetz, während K negative Abweichungen zeigt. Extrapolation auf $c = 0$ ergab übereinstimmende Werte für die Absorption. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 23 R).—Hoe. (Rd 263)

Milligramm-Mengen Technetium isolierten *G. E. Boyd*, *Q. V. Larson* und *E. E. Motta* aus neutronen-bestrahltem Molybdän. 5,7 kg reines Molybdän-Pulver wurden 1 Jahr im Uran-Pile einem mittleren thermischen Neutronen-Fluß von $5 \cdot 10^{11}$ n/ cm^2sec ausgesetzt. Das zu 24 % im natürlichen Molybdän enthaltene Isotop ^{98}Mo liefert nach



das langlebige Isotop ^{99}Tc , dessen Menge zu 2,8₃ mg berechnet werden kann. Das bestrahlte Molybdän wurde portionsweise in konz. H_2SO_4 gelöst und Tc mit der Schwefelsäure abdestilliert. Nach Verdünnen und Behandeln mit Bromwasser wurde das Tc gemeinsam mit Platinsulfid gefällt, der Niederschlag in einer $\text{NH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft, mit H_2SO_4 aufgenommen, das Tc abdestilliert und als (unreines) Sulfid gefällt. Begleitendes Rhenium ließ sich auf folgenden Wegen entfernen: 1. Abdestillieren des Re aus konz. H_2SO_4 bei 200 °C unter Durchleiten von feuchtem HCl-Gas, wobei nur ca. 5 % des Tc mitdestillieren. 2. Fraktionierte Fällung von Re als Sulfid mit Platinsulfid aus $> 9\text{n}$ HCl, wobei Tc in Lösung bleibt. 3. Ionenaustauscher-Chromatographie mit stark basischen Anionenaustauschern. Das gereinigte Tc wurde als Sulfid gefällt oder elektrolitisch auf einer Pt-Anode niedergeschlagen und nach Behandeln mit ammoniakalischem H_2O_2 als Ammoniumpertechnat in Ausbeuten bis zu 65 % gewonnen. Bestimmung der spezifischen Aktivität führte zu einer Halbwertszeit von $2,16 \pm 0,06 \cdot 10^5$ Jahren für ^{99}Tc . (J. Amer. chem. Soc. 82, 809 [1960]).—Ko. (Rd 218)

Verbindungen mit Si—N—P- und Si—S—P-Bindungen synthetisierten *M. Becke-Goehring* und *G. Wunsch*. Hexamethyl-disilazan (I) und Trimethyl-methylamino-silan (II) werden von Phosphorsäure-amiden, -hydraziden und Thiophosphorsäuren heterolytisch gespalten, z. B.:



Diamidophosphorsäure-phenylester liefert mit I und II N,N'-Bis-trimethylsilyl-diamidophosphorsäure-phenylester (Fp = 119 bis 120 °C), Hydrazidophosphorsäure-diphenylester gibt N-Trimethylsilyl-hydrazido-phosphorsäure-diphenylester (Fp = 53 bis 54 °C),