

ger zu vermeiden. Auch hier ist es häufig nötig, nach dem Abfiltrieren des Niederschlags noch eine zweite gleiche Fällung vorzunehmen, um die letzten Reste der Verseuchung zu beseitigen.

Verseuchungsgefahren bei der Verwendung stabiler Isotope

Als Markierungssubstanzen lassen sich neben den radioaktiven Isotopen auch stabile Isotope verwenden. In diesem Fall dient als Markierungsmerkmal die Verschiebung des Isotopenverhältnisses der markierten Substanz gegenüber dem des natürlichen Isotopengemisches. Als Nachweisinstrument benötigt man ein Massenspektrometer, mit dessen Hilfe sich die Verschiebung leicht und schnell bestimmen lässt.

Zu einer vorhandenen Menge Ausgangsmaterial mit natürlichem Isotopenverhältnis wird eine bekannte Menge des angereicherten oder reinen Markierungsisotops zugegeben. Man kann, um ein Beispiel zu nennen, ein Kohlendioxyd herstellen, in dem das natürliche Verhältnis von ^{13}C zu ^{12}C in beliebiger Weise zu Gunsten des normalerweise nur zu 1,1% vorhandenen ^{13}C verschoben wird. Mit Hilfe dieses markierten Kohlendioxyds lässt sich dann z. B. eine ^{13}C -carboxyl-markierte Essigsäure gewinnen und an Hand des verschobenen Isotopenverhältnisses mit dem Massenspektrometer in ähnlicher Weise verfolgen, wie sich eine radioaktive Essigsäure mit einem Geiger-Müller-Zählrohr nachweisen lässt.

Bei dem Markierungsverfahren mit stabilen Isotopen sind Beeinträchtigungen der Versuchsergebnisse durch eingeschleppte Isotope viel geringer als bei einer radioaktiven Markierung. Einmal kann nur das zur Markierung benutzte Isotop des untersuchten Elements das Versuchsergebnis beeinträchtigen, da alle anderen Fremdelemente durch das elektrische und magnetische Feld an ganz andere Stellen im Massenspektrometer abgelenkt werden. Eine Verseuchung durch Fremdelemente wie beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen besteht daher nicht. Die Verseuchungsgefahr durch das zur Messung verwendete Isotop selbst aber ist ebenfalls viel geringer, da die Mengen, die eine Messung beeinflussen, meistens sehr viel größer sind als bei radioaktiven Atomarten. Lediglich die Ionenquelle des Massenspektrometers muß bei zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen gut gereinigt werden, insbesondere dann, wenn die erste Messung mit einem Präparat ausgeführt wurde, das gegenüber dem nachfolgenden eine sehr viel größere Absolutmenge des zu messenden Isotops enthält.

Eintrag am 6. Juni 1951 [A 365]

Versammlungsberichte

Internationales Spektroskopikertreffen in Basel

Vom 28. bis 30. Juni 1951 fand in Basel auf privater Basis ein internationales Spektroskopikertreffen statt. *J. Lecomte* (Paris), *R. Mecke* (Freiburg i. Br.), *E. Miescher* (Basel), *G. Milazzo* (Rom), *H. W. Thompson* (Oxford) und *P. Swings* (Liège) hatten gemeinsam dazu eingeladen. 200 Spektroskopiker aus 12 Ländern (davon 8 aus USA) waren dieser Einladung gefolgt. Einen offiziellen Charakter bekam die Tagung nur durch einen Empfang bei der Basler Regierung.

Die 50 Vorträge gruppieren sich um zwei Hauptthemen:

- A) Experimentelle Ergebnisse der Atom- und Molekelspektroskopie,
- B) Spektroskopie und chemische Bindung.

Zwanglose Aussprachen über allgemein interessierende Fragen der Spektroskopie fügten sich in das Programm ein.

Während *E. Miescher* in seiner Eröffnungsansprache nach der Begrüßung der Teilnehmer auf die mit *Balmer* beginnende spektroskopische Tradition der Stadt Basel hinwies, dankte *R. Mecke* in seiner Schlussansprache all denen, die zum Gelingen der Tagung beigetragen hatten, nicht zuletzt der schweizerischen Industrie, die durch großherzige Spenden die materiellen Voraussetzungen für die Durchführung der Tagung und für einen Schiffsausflug nach Rheinfelden geschaffen hatte. *R. Mecke* wies weiter auf die mit der Wiederbelebung der Spektroskopie besonders für die Industrie wichtig gewordene Ausbildung von spektroskopischem Nachwuchshin. Er schlug endlich vor, das nächste Treffen dieser Art im Herbst 1952 oder im Frühjahr 1953 in Paris abzuhalten.

Nach der Tagung fuhr ein Teil der Teilnehmer zum Observatorium auf dem Jungfraujoch und ein anderer Teil besichtigte die spektroskopischen Einrichtungen des Instituts für physikalische Chemie in Freiburg und das Fraunhofer-Institut für Sonnenforschung auf dem Schauinsland. Ein ausführlicher Vortragsbericht einschließlich der gemachten Diskussionsbemerkungen und Angabe der Zeitschriften, in denen die einzelnen Originalbeiträge veröffentlicht werden, erscheint demnächst in *Bollettino scientifico della facoltà di chimica industriale, Bologna* (Italien).

E. MIESCHER, Basel: *Einführung und Bericht über eigene Arbeiten.*

Die Geschichte der Spektroskopie in Basel beginnt mit dem Jahre 1885, in dem *J. J. Balmer* (1825–1898) die nach ihm benannte Formel für die Serie der sichtbaren Wasserstoff-Linien entdeckte, die für die Entwicklung der Spektroskopie und für das Verständnis des Atombaus von großer Bedeutung war. In späteren Jahren arbeiteten *A. Hagenbach* und *M. Wehrli* über spektroskopische Probleme. Neuerdings sind aus dem Basler Institut Arbeiten des Vortr. über Molekelspektren hoher Multipizität ($^3\Pi - ^3\Sigma$ -Banden von Manganhalogeniden) hervorgegangen. Ferner ergaben Untersuchungen im Schumann-Gebiet mit einem Vakuum-Gitterspektrographen an der BF-Molekel (die die Reihe der isoelektronischen Moleküle N_2 , CO in Richtung wachsender Unsymmetrie fortsetzt) die für ihr Termschema zu erwartende Analogie. Weiter wurde ein bisher unbekanntes Spektrum von NO gefunden, dessen Ursprung bei 60366 cm^{-1} liegt und das aus Dublettbanden mit einer Aufspaltung von 122 cm^{-1} besteht. Die stark erniedrigte Schwingungsfrequenz von 1216 cm^{-1} deutet auf die starke Lockerung der NO -Bindung im angeregten Zustand hin.

C. J. BAKKER, Amsterdam: *Magnetische Beeinflussung von Spektrallinien.*

Die Beeinflussung der Anregungsstärke von Spektrallinien in einer Gasentladungslichtquelle durch ein äußeres Magnetfeld wird untersucht. Eine teilweise Diskussion der Ergebnisse wurde angeschlossen.

A. KASTLER, *A. FRÜHLING* und *R. GOURDIOU*, Paris: *Untersuchung der durch zirkular polarisierte UR-Strahlung angeregten Phosphoreszenz.*

Es wird versucht, durch optische Versuche die Relaxationszeit der Energieübertragung zwischen Spin und Gitter zu erfassen. Hierzu wird ein Phosphor ($\text{ZnS} + \text{Cu}$) durch Ultraviolett angeregt und dann durch Ultrarot „ausgeleuchtet“. Diese Ausleuchtung führt bekanntlich zu einer momentanen Verstärkung des Phosphoreszenzleuchtens, gefolgt von beschleunigtem Abklingen. Der Versuch besteht darin, das Ultrarotlicht zirkular zu polarisieren und den Drehsinn des Zirkularlichtes plötzlich umzukehren. Bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs hat diese Umkehrung, wie das Experiment zeigt, keinen Einfluß auf die Abklingkurve. Doch ist ein Einfluß bei sehr tiefer Temperatur zu erwarten. Versuche über die Ausbeute und Polarisation der Fluoreszenz von Einkristallen seltener Erdsalze bei tiefer Temperatur müssen ebenfalls Auskunft ergeben über die Energieübertragung zwischen Spin und Gitter. Die Abklingkurven wurden mit Hilfe eines Kathodenstrahlzillographen aufgenommen.

G. PORTER, Cambridge: *Spektroskopische Anwendungen des Ultralichtes.*

Die bereits mehrfach mit Erfolg angewandte Hochleistungs-Ultralicht-Lampe besitzt als Lichtquelle für die Spektroskopie und Photochemie folgende Vorteile: 1) Hohe Energieverteilung und große effektive Leistung; 2) Stets richtige Synchronisation; 3) Gute Reproduzierbarkeit jedes Blitzes; 4) Kurze Dauer des Blitzes. — Der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Leistung wird gezeigt (Abmessungen, Druck und Füllung des Rohres, Kapazität, Frequenz) und verschiedene Ausführungsformen zur Erzielung von Kontinua und zur Untersuchung von Radikalen werden genauer beschrieben (vgl. *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. 200, 284 [1950] und Disc. Faraday Soc. 9 [1950]).

M. MIGEOTTE, Liège: *Die Beobachtung des ultraroten Sonnenspektrums auf dem Jungfraujoch.*

Zur Beobachtung von Molekelspektren wurden auf dem Jungfraujoch zwei Gitterspektrographen von höchster Auflösung und vielseitiger Verwendbarkeit aufgestellt und damit das UR-Sonnenspektrum auf die Anwesenheit einfacher Moleküle in der höheren Erdatmosphäre untersucht. Gefunden wurde: CO , N_2O , CH_4 , CO_2 , O_3 , wenig HDO , vielleicht NO , aber kein C_2H_4 , $(\text{CN})_2$, NH_3 , D_2O .

L. M. BRANSCOMB, Cambridge/Mass.: *Die Emission atmosphärischer Sauerstoffbanden in der Entladung und im Nachleuchten von reinem Sauerstoff.*

In reinem Sauerstoff kann im Ultravioletten ein starkes Nachleuchten erzeugt werden, dessen Spektrum nur aus den verbotenen (0,0)- und (0,1)-Banden des atmosphärischen $^1\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$ Systems von O_2 besteht. Die Rotations- und Schwingungs-Temperaturen deuten darauf hin, daß die Moleküle vor der Strahlung das thermische Gleichgewicht bei Zimmertemperatur erreichen. Die direkte Entladung, die dieses Nachleuchten hervorruft, enthält nur atmosphärische Banden und einige Bogenlinien von atomarem Sauerstoff. Die mit einem 2 Meter-Gitterspektrographen aufgelöste Rotationsstruktur liefert für die sehr intensive (0,0)-Bande eine Boltzmann-Verteilung mit einer Rotations-Temperatur von $710^\circ \text{ K} \pm 10^\circ$ und eine ähnliche Schwingungstemperatur. Die atmosphärischen Banden scheinen durch molekulare Drei-Teilchen-Rekombination

angeregt zu werden. Das normale Verhalten der Rotationstemperaturen stützt Meinel's⁴⁾ Anwendung des Verlaufs der (0,1)-Bande der Nachthimmelstrahlung zur Bestimmung der Emissionsstärke.

W. LOCHTE-HOLTGREVEN, Kiel: *Experimenteller Nachweis des H₂-Leuchtens²⁾.*

Das Elektronenaffinitätsleuchten neutraler Wasserstoffatome, welches nach Berechnungen von *Wildi* und *Chandrasekhar* für die Entstehung des Sonnenlichtes von ausschlaggebender Bedeutung ist, konnte mit einer indirekten Methode im Laboratorium in zwei verschiedenen Wasserstoff enthaltenden Lichtquellen nachgewiesen werden. Dabei konnten die von der Theorie für das Auftreten dieses Leuchtens vorhergesagten Bedingungen bestätigt werden.

R. F. BARROW, Oxford: *Die UV-Spektren einiger Halogenide der 1. und 3. Gruppe und die Dissoziationsenergie des Fluors.*

Die UV-Spektren von RbF, CsF, CsCl, CsBr, CsJ werden aufgenommen mit dem Ziel, daraus einen zuverlässigen Wert für die Dissoziationsenergie des Fluors zu erhalten. Wird diese Größe auf Grund der Beziehung $D_{F_2} = 2 (DMF + LMF - QB - LM)$ (wobei LMF, LM die Sublimationswärmen von Fluorid und Alkalimetall, QB Bildungswärme von MF) gewonnen, so folgt für D_{F_2} 47,0 (aus RbF) und 47,8 Kcal (aus CsF). Da andere Autoren³⁾ jedoch 38 Kcal fanden, wertet Vortr. seine Ergebnisse auf Grund der Gleichung

$$D_{\text{Hal}_2} - D_{F_2} = 2 \quad (D_{\text{MF}} - D_{\text{MHal}}) = (L_{\text{MF}} - L_{\text{MHal}}) = (Q_{\text{MF}} - Q_{\text{MHal}})$$

aus und findet aus $\text{CsF}-\text{CsCl}$: 33,3, aus $\text{CsF}-\text{CsBr}$ 37,3, aus $\text{CsF}-\text{CsJ}$ 38,9 Keal/Mol. Das Verfahren wird an der analogen Bestimmung der Dissoziationsenergie von Cl_2 und Br_2 geprüft. Wirklich zuverlässige Werte können erst dann erhalten werden, wenn die eingehenden thermodynamischen Größen sicher bekannt sind. Die Termanalyse der Spektren von AlF , GaF , InF ergibt u. a. die Dissoziationsenergien dieser Moleküle zu 166, 143, 125 Keal, wobei dies jedoch obere Grenzwerte sind, da die Π -Zustände Potentialmaxima besitzen.

S. LEACH, Paris: *Über die Emissionsspektren des HS- und der DS-Radikale.*

Die Radikale werden in einem Schülerschen Entladungsrohr erzeugt. Die 0,0-Bande von HS liegt bei 3236,6 Å, die von DS bei 3227,3 Å. Für die Dissoziationsenergie von HS werden 87 ± 4 Kcal/Mol gefunden.

B. VODAR, Paris: *UR- und UV-Untersuchungen an verschiedenen Gasen*

Mit hoher Auflösung wird die Grundschwingungsbande von Fluorwasserstoff-Gas bei verschiedenen Drucken untersucht. Bei geringem Druck werden überwiegend die Rotationslinien der unassoziierten HF-Moleköl, bei höherem Druck auch eine intensive, langwellig verschobene Assoziationsbande und außerdem erstmalig Rotationslinien des Dimeren $(HF)_2$ beobachtet. Weiterhin wurde noch über die Absorptionsspektren von Hydraziden und von NO im Schumann-Gebiet und über Störungen der Resonanzfrequenzen von Na, Hg und X durch hohe Fremdgasdrücke berichtet.

B. ROSEN, Lüttich: NO-Spektrum im tiefen Ultraviolet.

Obwohl das NO schon oft spektroskopisch untersucht wurde, ist die Dissoziationsenergie dieser Moleköl noch unbekannt. Das Emissions- und das Absorptions-Spektrum werden (z. T. gemeinsam mit *E. Miescher* und *P. Migeotte*) neu aufgenommen. Es wird gefunden, daß die $C^2\Sigma$ -Niveaus stark gestört sind und bei Quantenzahlen $v' \geq 1$ auch vollständige Prädissoziation aufweisen. Bei den Niveaus des D-Zustandes wird keine Störung gefunden, die Prädissoziation bei $v' = 1$ beeinflußt nur die Rotationslinien mit hoher Rotationsquantenzahl J . Eine genauere Erörterung dieser Unterschiede der beiden benachbarten Zustände stützt für die Dissoziationsenergie den Wert 5,29 eV. – Weiterhin konnte gezeigt werden, daß gewisse Banden des NO im fernen Ultraviolett in Rydberg-Serien eingeordnet werden können, während andere Banden zu neuen Bandensystemen gehören.

K. WIELAND und M. HEISE, Zürich: Die Absorptionsspektren von SiCl_4 und Si_2Cl_5 im thermischen Gleichgewicht

Im Gegensatz zu CH_4 oder CCl_4 , die (unter Ruß-Ausscheidung) beide bei Erhitzung auf $800^\circ\text{--}900^\circ\text{ C}$ praktisch vollständig in $[\text{C}]$ und H_2 bzw. Cl_2 zerfallen, entsteht bei der Erhitzung von SiCl_4 keine nennenswerte Menge von festem Silicium. Vielmehr erscheint bei etwa 900° C ein mit steigender Temperatur stark zunehmendes kontinuierliches Absorptionspektrum mit Intensitätsmaximum bei etwa 3150 \AA . Eine thermodynamische Abschätzung der Energieverhältnisse spricht dafür, dieses Spektrum dem SiCl_2 , weniger wahrscheinlich dem SiCl_3 zuzuordnen. Die chemisch stabilen Moleküle PbCl_2 und SnCl_2 haben bei etwa 3100 \AA analoge kontinuierliche Spektren. — Bei Zugabe von festem $[\text{Si}]$ zu SiCl_4 erscheint das dem SiCl_2 zugeschriebene Absorptionspektrum bereits bei etwa 800° C , offenbar zufolge der Reaktion: $\text{SiCl}_4 + [\text{Si}] = 2 \text{ SiCl}_2$. Erhitzt man bis auf 1150° C , so erscheint ganz schwach auch das bekannte ultraviolette Bandensystem von SiCl , offenbar zufolge der Reaktion: $\text{SiCl}_4 + [\text{Si}] = 2 \text{ SiCl}$. Damit ist es gelungen, außer Spuren des Radikals SiCl vor allem das dreiatomige Radikal SiCl_2 absorptionsspektrographisch in einem thermischen Gleichgewicht nachzuweisen.

H. SCHÜLER, Hechingen: Über eine Methode zur Variation der Anregungsbedingungen organischer Substanzen in der Glimmentladung.

Das Auftreten neuer Spektren in dem bekannten und in früheren Veröffentlichungen genau beschriebenen Entladungsrohr des Vortr. zur Anregung von Emissionsspektren organischer Substanzen wird bei Ben-¹) Astrophysical J. 112, 464 [1950]. ²) Vgl. diese Ztschr. 63, 288 [1995!]. ³) Evans, Warhurst u. Whittle, J. chem. Soc. [London] 1950, 1524.

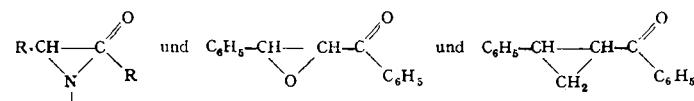
zol und Toluol klassifiziert. Die einzelnen Spektren werden verschiedenen beim Zerfall der Moleküle in der Entladung entstehenden Molekельbruchstücken zugeordnet.

S. NIKITINE, Straßburg: Berechnung der Absorption einiger organischer Farbstoffe.

Mit Hilfe des Elektronengas-Modells von *H. Kuhn* werden die Absorptionsbanden von Thionin-Farbstoffen (z. B. Methylenblau) im sichtbaren Spektralgebiet berechnet, wobei das *Kuhnsche* Modell derart abgeändert wird, daß einzelne π -Elektronen fest an negative Stickstoffatome gebunden und daher nicht zum Elektronengas mitzuzählen seien. (In der Diskussion wird von *H. Kuhn* darauf hingewiesen, daß diese Annahme wegen Nicht-Erfüllung der Orthogonalitätsbedingungen unzureichend ist.) Die auf diesem Wege berechneten Frequenzlagen der Absorptionsmaxima stimmen etwa mit den gemessenen Werten überein.

N. H. CROMWELL, Lincoln/Nebraska: Hyperkonjugationseffekt von Dreiringen auf die Carbonyl-Gruppe, cis-trans-Isomerie und Absorptionsspektren von Aryl-Aroyl-Äthylen-Iminen und verwandten Verbindungen.

Vergleichende UV- und UR-Messungen an der CO-Bande von



R ergeben im UR eine hohe Carbonyl-Frequenz und im UV einen niedrigen Extinktionskoeffizienten der CO-Bande und umgekehrt. Dieser Effekt wird durch die Hyperkonjugationswirkung des Dreiringes erklärt, in dem ja die wirklichen Valenzrichtungen infolge „Ausbiegung“ nicht mit den Valenzstrichen übereinstimmen.

H. LUTHER, Braunschweig: Spektroskopische Untersuchung der Bindefestigkeit von Naphthalin.

Die ramanaktive Frequenz des Naphthalins bei 760 cm^{-1} verschiebt sich in den 1-Derivaten entsprechend der „effektiven“ Masse der Substituenten nach kleineren Wellenzahlen, in den 2-Derivaten ist ihre Lage konstant. Als Grund wird eine Störung des ausgeglichenen Ringsystems durch die Substituenten in 2-Stellung angenommen. Das 2-Deuteronaphthalin, in dem im wesentlichen nur eine Änderung der Masse des Substituenten, nicht aber eine Änderung der Bindungsverhältnisse stattfindet, zeigt tatsächlich die gleiche Lageänderung der diskutierten Frequenz wie das entsprechende 1-Derivat.

Vergleiche über die erstmalig von *Schüler* festgestellte „Massenabhängigkeit“ der Emission von Benzol-Derivaten mit der Lage dieser Frequenz im Ramanpektrum führten zu einer Bestimmungsmöglichkeit der „effektiven“ Masse. Die sich ergebenden Folgerungen werden auf das Naphthalin übertragen.

Die Bindefestigkeit der C-D-Bindung wird aus der Lage der C-D-Valenzschwingung im Raman- und Ultrarotspektrum abgeleitet. Es wurden dazu untersucht: Das 1- und 2-Deutero-naphthalin, das 1-Methyl-, das 1-Äthyl-, das 1-Methoxy-, das 1-Brom-4-deutero-naphthalin; das 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Methoxy-1-deutero-naphthalin; das 1- und 2-Deutero-methylnaphthalin; das 1-4- und 1-2-Dideutero-naphthalin; das Okta-deutero-naphthalin. Bei letzterem treten in festem Zustand Aufspaltungen dieser Frequenz auf, die ähnlich den Messungen von *Robertson* und Mitarbeitern über die Naphthalin-Struktur durch die Ordnung in den Kristallen bedingt sein können und daher in Schmelze, Lösung und Dampf verschwinden. Die an den genannten Substanzen gemessenen Frequenzunterschiede werden diskutiert. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

P. RAMART-LUCAS, Paris: Einfluß des sterischen Effektes und der Einbildung auf die Elektronenstruktur des Kohlenstoff- und Stickstoff-

Im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wird von $n = 2$ an die Absorption von der Kettenlänge n unabhängig, wenn es sich um Verbindungen vom Typus $A-(CH_2)_n-H$ oder $A-(CH_2)_n-B$ handelt. A und B bedeuten einfache oder komplexe Chromophore. Wenn A und B direkt miteinander verknüpft sind, also $n = 0$, dann tritt eine Kopplung auf und die für A und B charakteristischen „Grenzspektren“ sind nicht mehr zu erkennen. Die Kopplung kann durch Deformation der Valenzwinkel infolge sterischer Effekte oder Ringbildung unterdrückt werden. Man unterscheidet daher „absorbierende“ und „durchsichtige“ Moleküle. Bisweilen können beide Formen gleichzeitig auftreten. Dann liegt eine neue Art von Mesomerie vor. Bisher war die Entkopplung nur an solchen Verbindungen bekannt, bei denen A aromatisch ist, und wenn ein Kohlenstoffatom des Kernes an einer der folgenden funktionellen Gruppen gebunden ist: Äthylen, Oxime (und Derivate), Semicarbazone, Phenylhydrazone. Jetzt wird die gleiche Erscheinung auch bei heterocyclischen Verbindungen gefunden: Pyridin, Furan, Pyrrol, Benzofuran, Benzopyrrol. Je nachdem, ob hier das Anschluß-Kohlenstoffatom α - oder β -ständig ist, schließt man aus den Spektren auf tetraedrische oder graphitähnliche Elektronenstruktur dieses Atoms.

J. A. A. KETELAAR, Amsterdam: *Absorptionsspektroskopische Untersuchung der Solvatisierung des Jods.*

Die Auswertung quantitativer UV-Intensitätsmessungen zeigt, daß das Jod mit Dioxan einen Komplex im Verhältnis 1:1 bildet (1:2 und 2:1 können mit Sicherheit ausgeschlossen werden). Die Gleichgewichtskonstante hat den Wert 12,6; die Bildungsenthalpie des Komplexes beträgt 1,3 kcal/Mol. Auch mit Benzol, CCl_4 und Pyridin wird eine Komplexbildung beobachtet; dem Pyridin-Komplex wird die Struktur $\text{Py} \dots \text{J}^+ \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben. – In einer Diskussionsbemerkung weist

H. W. THOMPSON, Oxford, darauf hin, daß auf Grund eigener, noch unveröffentlichter UR-Messungen an Jod-Lösungsmittelkomplexen 2 verschiedene Typen vorhanden sind: Bei der einen Art wird das ganze UR-Spektrum der Lösungsmittelmolekeln weitgehend in Mitleidenschaft gezogen (z. B. Pyridin, Piperidin); bei dem anderen Typ werden nur einzelne Gruppenfrequenzen beeinflußt (z. B. CO im Aceton, Ringfrequenz im Dioxan).

G. MILAZZO, Rom: *Einige Bemerkungen über die Beziehungen zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und Absorptionsspektren.*

Sowohl die Absorptionsspektren als auch die Reaktivität einer Molekeln hängen von den Elektronenzuständen ab, und zwar bei Zimmertemperatur besonders von den Grundzuständen. In erster Annäherung wird man erwarten, daß ähnliche Absorptionsspektren zweier Verbindungen mit einer Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens parallel gehen. Hier wird das Ziel verfolgt, das Aussehen, die Struktur und die Eigenschaften der Spektren chemisch verschiedenartiger Verbindungen in Zusammenhang mit deren Reaktionsfähigkeit zu bringen. Nach einem Vergleich von CO und N₂ miteinander und mit den zweiatomigen Alkalimetalldämpfen, werden einige Heterocyclen (Pyridin, Pyrrol, Methylpyrrol, Furan, Thiophen, Selenophen) mit Erfolg in diesem Sinn behandelt. Auch für das abschließend behandelte Borazol stimmt die spektroskopische Aussage mit der chemischen Erfahrung überein, daß nämlich sechs paarweise im Ring lokalisierte Elektronen vorhanden sind, und nicht eine Wolke von sechs nicht-lokalisierten Elektronen.

H. HARTMANN, Frankfurt/M.: *Lichtabsorption von komplexen Ionen der Übergangsmetalle.*

Bei Komplexionen gibt es als Grenztypen elektrostatische und Durchdringungskomplexe. Bei elektrostatischen Komplexen läuft die theoretische Erfassung der langwelligen Lichtabsorption (bei genügend kurzwelliger Ligandenabsorption) auf die Behandlung der durch die Ligandenfelder hervorgerufenen Aufspaltungen und Verschiebungen der aus der Analyse der Emissionsspektren bekannten Terme der Zentralionen hinaus. Ein Ergebnis der mit F. E. ILSE ausgeführten gruppentheoretischen Untersuchungen ist, daß bei Oktaedersymmetrie (Oh) E-Terme in zwei, F-Terme in drei Komponenten aufspalten. Übergänge zwischen den „Spaltterminen“ ergeben für Komplexe mit Zentralionen, deren Grundterme im freien Zustand E (F-) Terme sind, eine (zwei) langwellige Bande, die, da die Übergänge nur in Kombination mit Schwingungen stattfinden, schwach sind. Die gemeinsam mit H. L. SCHLÄFER durchgeführten Messungen liefern genau so viele Banden, wie sie die Theorie fordert. Die beobachtete spektrale Lage wird ungefähr richtig wiedergegeben.

R. MECKE, Freiburg i. Br.: *Das Intensitätsproblem in der Ultrarotspektroskopie.*

Genaue Intensitätsmessungen an Absorptionsbanden sind von großer praktischer und theoretischer Bedeutung. An Hand von Messungen an XH-Valenz-Obersechwingungen werden folgende Probleme besprochen: (Im nahen Ultrarot, dem Bereich dieser Oberschwingungen, sind Bandenintensitäten besonders gut messbar, da sich die einzelnen Banden organischer Verbindungen hier relativ wenig überlagern, und da dieses Gebiet meßtechnisch gut zu erfassen ist.) — Analyse: Spektroskopische Reinheitsprüfung von CCl₄ auf Verunreinigungen an CHCl₃, C₂HCl₃ und H₂O auf je etwa 1%. Aggregatzustand: Vergleich von 2 vCH-Absorptionsbanden von CHCl₃, C₂HCl₃, C₆H₆ und Cyclohexan als ges. Dämpfe und in verdünnten Lösungen in CCl₄. Zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte in Lösungen: 3 vOH-Banden des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln. Intensität und Konstitution: Übersicht über 4 vCH-Banden verschiedener Verbindungen im Intensitäts-Frequenz-Diagramm. Intensität und chemische Reaktivität: Acidität von OH-Gruppen verschiedener Alkohole und des Phenols. Bindungscharakter: Berechnung des elektrischen Dipolmomentes einzelner XH-Bindungen aus Valenzschwingungs-Obertonfolgen und seine Aufteilung in ionischen, polaren und induktiven Bindungsanteil.

H. W. THOMPSON, Oxford: *Über einige neue Ergebnisse der UR-Spektroskopie.*

Mit Hilfe von quantitativen Intensitätsmessungen an UR-Absorptionsbanden von CO₂, COS, N₂O, C₂H₂, CH₃X (X = F, Cl, Br, J), (CN)₂ wird die mitschwingende Ladung Δ_{0,0} (Δ = Dipolmomentänderung infolge Schwingungen der Molekeln) bestimmt. Aus dieser Größe kann auf die Polarität und die innere Polarisierbarkeit einzelner Bindungen geschlossen werden. Für das Dipolmoment der ClH-Bindung folgt hierauf in CH₃-Cl: 0,4 D, in CH₃-Br: 0,45 D, in CH₃-J: 0,53 D. — Die experimentellen Einzelheiten der Intensitätsmessungen („Verschmierung“ der Rotationslinien durch Fremdgasdruck) werden geschildert. — Die Untersuchung der Eigenschwingungen des [FHF]⁻-Ions im kristallisierten K[HF₂] zeigt, daß dieses Ion mit Sicherheit linear gebaut ist und daß das H in der Wasserstoff-Brücke zwischen den F-Atomen nur ein einfaches (kein doppeltes) Potentialminimum besitzt. Die früher von KETELAAR⁴ als Beweis für ein doppeltes Potentialminimum angesehene Aufspaltung der Knickschwingung wird durch die Anisotropie des Kristallfeldes erklärt. — Die Spektren der Alkali-Borfluoride werden besprochen und eine Zuordnung der beobachteten Banden zu den Normalschwingungen gegeben.

V. Z. WILLIAMS, Norwalk, Conn.: *Das Ultrarot-Spektrometer der Zukunft.*

Die apparativen Fortschritte der Ultrarot-Spektroskopie des letzten Jahrzehnts, die so groß waren wie in den 140 Jahren seit ihrer Entstehung vorher, sind auf die Schaffung „schneller“ Empfänger, die Entwicklung

⁴) Rec. trav. chim. Pays-Bas 60, 523 [1941].

in der elektrischen Verstärkung und die Konkurrenz auf dem Gebiet der handelsüblichen Apparate zurückzuführen. An die Stelle der Einzelstrahlapparate mit Galvanometer als Anzeigegerät sind heute die Doppelstrahlgeräte mit Wechselrichter-Verstärkung, automatischer Kompensation und Registrierung getreten. Die weitere Entwicklung wird auf die Schaffung eines vollautomatischen Standard-Spektrographen für alle Untersuchungen an Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern gerichtet sein. Von diesem Spektrometer ist zu fordern: 1) Meßbereich von 4000 bis 650 cm⁻¹, d. h. 2,5 bis 15 μ; 2) Ordinate proportional $\log \frac{J_0}{J}$, d. h. nicht der prozentualen Durchlässigkeit; 3) In Wellenzahlen lineare Abszisse. Genauigkeit 2 cm⁻¹; 4) Spektrale Spaltbreite: 3 cm⁻¹; 5) Dauer einer Spektrenregistrierung 10-15 min. — Diese Forderungen werden im einzelnen kurz begründet und allgemeine Gesichtspunkte zu ihrer Erfüllung diskutiert.

G. SCHEIBE, München: *Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischen Eigenschaften.*

Die Messung der Lichtabsorption im Gebiet des Elektronensprungs ergibt die Energiedifferenz von Grundzustand und angeregtem Zustand. Über die Absoluthöhe des Grundzustandes läßt sich hieraus nicht ohne weiteres ein Schluß ziehen. Die Energiedifferenz des Grundzustandes hängt mit chemischen Eigenschaften zusammen und beansprucht daher z. B. Interesse, um den Formeln der Mesomerielehre einen exakten Inhalt zu geben. Es wurde eine Gesetzmäßigkeit gefunden, die in guter Näherung für sehr verschiedenartige Atome und Moleküle gilt (H, He, Li, Äthylén, Butadien, Hexatrien, Carotinoide, Polymethinfarbstoffe, Acetaldehyd, Methylhalogenide usw.) und die besagt, daß bestimmte Absorptionslinien oder -banden den Übergang in einen angeregten Zustand bedeuten, der so wasserstoffähnlich ist, daß der Abstand von hier bis zur Abtrennung eines Elektrons (Ionisierung) nahezu der gleiche ist (3,38 e.V.) wie beim Wasserstoffatom. Damit werden Befunde verständlich, die die Protonenaffinität bei einer Reihe von Polymethin-Farbstoffen, welche C-H-Acidität zeigen, mit der Lage der ersten Absorptionsbande derart verknüpfen, daß die Summe $N_{1,1} \cdot h \cdot v \text{ max.} + R \cdot T \cdot \ln K$ konstant bleibt^{4a}. Auch bei Carbonyl-Verbindungen hängt die Lage der langwelligsten Absorptionsbande (der sog. Carbonyl-Bande) mit den von Ender^{4b} gemessenen Halbwellenpotentialen nach der gleichen Gesetzmäßigkeit zusammen. Zur Erklärung wird angenommen, daß bei der Lichtabsorption bei den verschiedenen Carbonyl-Verbindungen ein oberer Zustand erreicht wird, der für die verschiedenen Verbindungen annähernd gleich hoch liegt. Das gleiche gilt auch (Gleiehhöhe der Energielage) für die mit einem Proton am Sauerstoff beladenen Carbonyl-Verbindungen.

J. LECOMTE und C. DUVAL, Paris: *Bemerkungen über die ultravioletten Absorptionsspektren von Metallsalzen mit XO₂-Gruppen.*

Nach den Untersuchungen der Autoren gemeinsam mit Fr. Morandat sind die Spektren von gepulverten Metall-chloriten und Nitriten zwischen 6 und 15 μ leicht mit Hilfe von dreiatomigen Winkelmodellen XO₂ zu deuten, die die drei bekannten Schwingungsformen besitzen. Im Gegensatz dazu geben die Metaborate mit ihren BO₃-Gruppen Anlaß zu sehr vielen unerwarteten Banden. Es ist sicher, daß sich durch Alterung andere Verbindungen, vielleicht vom Typ B₄O₇ oder BO₃ gebildet haben. Eine Untersuchung über das gleiche Problem an Metallverbindungen vom Typ BO₃ liefert aber die gleichen Anomalien in den Spektren.

A. D. WALSH, Leeds: *Elektronenzustände von dreiatomigen und vieratomigen Molekülen.*

Die Bindungsenergie von AH₂-Molekülen wird in einem Diagramm als Funktion des Valenzwinkels χ (IIAH) aufgetragen, aus dem man die gefundene Gestalt der Molekeln verstehen und Aussagen machen kann über: Richtung der Polarisierbarkeit, Energie der niederen Elektronenübergänge, ob diese verboten oder nicht, ob mit einer Änderung der Hauptquantenzahl verbunden, Änderung des Winkels und des AH-Abstandes im angeregten Zustand. Als Beispiele werden die Spektren von H₂O und des CH₂-Radikals diskutiert. — Aus einem analogen Diagramm für AX₂-Moleküle folgt, daß beim Vorhandensein von 16 Bindungselektronen die Molekeln gestreckt ist, während bei Molekülen mit 17 bis 20 Elektronen eine immer stärkere Winkelung auftritt. N₂O, CO₂, HgCl₂, NO₂ und SO₂ werden besprochen. — Ähnliche Diagramme können auch für pyramidenförmige Moleküle aufgestellt werden. Unter den AH₃-Molekülen findet man insbes. für das CH₃-Radikal eine nicht-ebene Struktur mit sehr kleiner Potentialschwelle bezüglich der Inversion. — Endlich folgt für AX₃-Moleküle eine ebene Struktur, wenn sie 24 Elektronen besitzen, sowie eine immer spitzere Pyramidenform, wenn die Anzahl der Elektronen auf 28 zunimmt. — Einige Zusammenhänge mit der chemischen Reaktivität werden gefunden und erklärt.

H. KUHN, Basel: *Analogieversuche mit schwingenden Membranen zur Ermittlung von Elektronenzuständen in Farbstoffmolekülen⁵.*

Die Frage, welche Eigenwerte der Energie ein Elektron in einer geometrisch berandet gedachten Molekeln annehmen kann, führt auf die gleiche Differentialgleichung wie die Frage nach den stationären Schwingungsfrequenzen einer Membran, die in einem Kasten von entsprechender Form eingespannt ist, und kann daher durch experimentelle Ermittlung der Eigenfrequenzen einer solchen Membran gelöst werden. Analogieversuche deuten darauf hin, daß das früher betrachtete eindimensionale Elektronengasmodell für eine rohe Beschreibung des Verhaltens von π-Elektronen bei der Absorption von Farbstoffen mit verzweigtem Elektronengas gleichfalls ausreicht.

^{4a}) G. Scheibe u. D. Brück, Z. Elektrochem. 54, 403 [1950].

^{4b}) Ebenda 54, 219 [1950].

⁵) Vgl. diese Ztschr. 63, 196 [1951].

Theorien über den Ursprung der Wechselwirkungen zwischen den Atomen einer Molekül hinsichtlich der Potentialfunktionen der Schwingungen werden kurz besprochen. Sodann wird der Schluß gezogen, daß die gegenwärtig meist verwendeten Theorien, welche die Wechselwirkungen auf Änderungen in den angenommenen Hybrid-Bahnen und auf *van der Waals*-Kräfte zwischen nicht direkt aneinander gebundenen Atomen zurückführen, um einiges modifiziert werden müssen. Es wird eine verbesserte Potentialfunktion vorgeschlagen, die den genannten Einflüssen Rechnung trägt.

Kürzlich veröffentlichte theoretische Arbeiten über Pyrrol, Indol, Carbazol, Anilin und Diphenylamin enthielten eine Berechnung der Elektronendichte an den Stickstoffatomen dieser Verbindungen⁶. Um zu prüfen, ob diese berechneten Werte sich durch Ultrarot-Messungen bestätigen lassen, wurden die NH-Valenzschwingungsbanden über weite Bereiche der Konzentration und Schichtdicke hin untersucht. Diese Untersuchungen führten zu einer Abklärung von widersprechenden Aussagen verschiedener Autoren⁷) über die Wasserstoff-Brückenbindung. Es wird bewiesen, daß die Bande von Pyrrol einfach ist, womit der Theorie von Pauling⁸) über zwei verschiedene Arten des Pyrrols die experimentellen Grundlagen entzogen werden. Die Absolutwerte der nichtassoziierten NH-Valenzschwingungsfrequenzen und ihre Beziehungen zu den berechneten Elektronendichten an den Stickstoffatomen der entsprechenden Verbindungen werden diskutiert.

Zur Untersuchung des 3000 cm^{-1} -Gebietes einer Anzahl von Amiden und verwandter Verbindungen wurde ein Prisma aus geschmolzenem SiO_2 verwendet, das zwischen 3200 und 2850 cm^{-1} die 7 bis 10-fache Dispersion von NaCl hatte. Das 45°-Prisma ist 8 cm hoch und 10 cm lang. Mit einem Grubb-Parsons-Spektrographen konnten bei Spaltbreiten von 4 cm^{-1} Wasserdampflinien von 3 cm^{-1} Abstand noch getrennt werden. Die Untersuchung der Assoziationsbande brachte folgende Ergebnisse für die NII-Valenzschwingung: Methyl-acetamid, monomer: 3474, assoziiert: 3300, 3119; Acetamid, monomer: 3533, 3415, assoziiert: 3501, 3351, (3295), 3190. Wenn die daraus gefundenen konstanten Frequenzdifferenzen zwischen monomeren und Assoziations-Banden nicht zufällige Koinzidenzen sind, dann ist es plausibel anzunehmen, daß die NH-O-Frequenz der Wasserstoffbrückenbindungs-Schwingung gleich 87 oder 174 cm^{-1} ist. Quantitative Intensitätsmessungen haben bestätigt, daß Acetamid in CHCl_3 zu trimeren Ringen assoziiert. Die Deformations-Schwingungen der NH-Bindung werden nur wenig (20 cm^{-1} für Acetamid) beeinflußt, was sich unter der Annahme verstehen läßt, daß die Kräfte der Wasserstoff-Brückenbindung hauptsächlich elektrostatischer Natur sind.

Auf Grund eines umfangreichen Meßmaterials wird eine Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Eigenschwingungen des Brückenrings gegeben, insbesondere wird die Bande bei 1420 cm^{-1} der Deformationsschwingung des H-Atoms in der Ringebene, die Bande bei 990 cm^{-1} der entsprechend senkrecht zur Ringebene zugeordnet. Der Bindungsmechanismus in den Dimeren wird kurz diskutiert.

Mit starker spektraler Auflösung werden die UR-Spektren von verschiedenen Nylon-Polymeren (6-6, 6-10, 6, 11 und Mischpolymere daraus) untersucht. Die NH-Banden bei 3304, 3260 und 3070 cm^{-1} bleiben in allen Verbindungen stets scharf und völlig frequenzkonstant, so z. B. für die 3304 und die 3260 im völlig amorphen Mischpolymerisat aus 6-6/10/6 ebenso wie in kristallinen Polymeren; in letzterem spaltet nur die 3070 in ein Dublett bei 3065, 3080 auf, was durch Kombination der NII-Frequenz mit Kristallgitter-Schwingungen gedeutet wird. Auch bei Substitution bis zu 80% der NH-Bindungen durch iso-Propyl- oder iso-Butyl-Gruppen bleiben die (restlichen) NH-Frequenzen konstant, obwohl durch die Substitution die Wechselwirkung zwischen NH- und CO-Gruppen sterisch stark behindert wird. Schwellung der Nylon-Polymeren in den starken Proton-Donator-Substanzen Wasser oder meta-Kresol läßt die NH-Frequenz ebenfalls unbeeinflußt. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Wechselwirkung zwischen Nylon-Ketten nicht wesentlich durch Wasserstoff-Brücken hergestellt wird (wäre dies der Fall, so sollten unter den Versuchsbedingungen erhebliche Verschiebungen der NH-Frequenz beobachtet werden). Vielmehr muß die Anziehung zwischen den Nylon-Ketten auf starke Dipol- und zusätzliche Dispersionskräfte zwischen den Peptid-Gruppen zurückgeführt werden. Eine theoretische Begründung für einen solchen Bindungsmechanismus wird plausibel gemacht.

⁶ H. C. Longuet-Higgins u. C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. 43, 87 [1947]; G. Berthier u. B. Pultman, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 226, 1775 [1948].

⁷ W. Gordy u. F. C. Stanford, J. Amer. Chem. Soc. 62, 497 [1940]; O. R. Wulf u. U. Lidell, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1464 [1935]; J. Lecomte, Bull. Soc. Chimie, France 415 [1946].

⁸ L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 58, 94 [1936].

Die vollständige Analyse des Schwingungsspektrums von Äthylen läßt die Frage offen, welche von den Banden bei 3272 und bei 3075 cm^{-1} einer CH-Valenzschwingung und welche einer Kombinationsschwingung zugeordnet werden muß. Durch Untersuchung der mit hoher Auflösung aufgenommenen Rotationsstruktur der Moleküle $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ (asym.) und C_2HD_3 zeigt sich einwandfrei, daß die 3075 cm^{-1} -Bande der CH-Valenzschwingung zukommt. Eine beim $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ beobachtete Aufspaltung läßt sich durch Fermi-Resonanz erklären.

Die möglichen Elektronenzustände in den zweiatomigen Molekülen, die sich aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff aufbauen lassen, werden auf der Grundlage der Quantentheorie näher diskutiert. So ergibt sich, daß für ein gegebenes Paar von Atomen die Anzahl der zwischen diesen Atomen liegenden Elektronen der wesentlichste Faktor ist, der die Länge und die Festigkeit der Bindung bestimmt. Der Quantisierung kommt nur zweitrangige Bedeutung zu.

Durch die von Torkington kürzlich erzielten Fortschritte in der Lösung von Säkulargleichungen ist es jetzt möglich, bessere Abschätzungen über die möglichen Werte der Kraftkonstanten einer Molekül zu erhalten. Unter Verwendung dieser Lösungen und von Valenzkraft-Symmetriekoordinaten, die einen variablen Parameter enthalten, werden allgemeine Lösungen für diejenigen Kraftkonstanten erhalten, die in den Potentialfunktionen auftreten, die die parallelen Schwingungen von vieratomigen Molekülen beherrschen. Den so verbesserten Kraftkonstanten wird der Vorzug für folgende Moleküle gegeben (die Moleküle, auf die Bezug genommen wurde, stehen in Klammern) ($\text{H}\cdot\text{CN}$), $\text{Cl}\cdot\text{CN}$, $\text{Br}\cdot\text{CN}$, $\text{J}\cdot\text{CN}$; (CO_2), OCS , $\text{H}\cdot\text{NCO}$; (CS_2), $\text{H}\cdot\text{NCS}$; (HNO), $\text{H}\cdot\text{N}_3$.

Es wird auf eine „Wechsel-“ oder „Einrahmungsregel“ der Eigenfrequenzen aufmerksam gemacht, die auf eine Gruppe isotoper Moleküle der Typen CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ (cis-, trans- und asymmetr.), C_2HD_3 , C_2D_4 , 1,2-deuterierte Benzol-Derivate anwendbar ist (C. Manneback, Ann. Soc. Scient. Brux. B 56, 349, [1936]; B 57, 31 [1937]). – Neue vervollständigte Experimental-Ergebnisse, die von M. de Hemptinne (s. vorgehendes Referat) erhalten wurden, erlauben eine vorzügliche Verifikation der Regel und bestätigen die neuen Zuordnungen der inaktiven Frequenzen von C_2H_4 . Die Regel besagt, daß jede Eigenfrequenz einer bestimmten Molekül „eingehaftet“ wird von je zwei Eigenfrequenzen sowohl der in der oben betrachteten Reihe vorangehenden als auch der darin folgenden isotopen Molekül. Dies läßt sich auch so ausdrücken, daß die sämtlichen Frequenzen einer bestimmten isotopen Molekül „eingeklemmt“ sind zwischen die Frequenzen der beiden in der betreffenden Gruppe benachbarten Molekülen. – Diese Regel gilt ebenso für die Reihe C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, C_2D_4 ; hier darf man jedoch nur Eigenschwingungen mit gleicher Symmetrie vergleichen. – Die genannte Regel gilt strenger als die bekannte Rayleighsche Frequenzausfall-Regel. Sie beruht auf der besonderen Natur der CII-Bindung.

Das Studium des Raman-Effektes von C_2F_4 in kondensiertem Zustand erlaubt eine vollständige Frequenzanalyse der Normalschwingungen. Von der vorgeschlagenen Zuordnung ausgehend ist es möglich, eine ganze Anzahl von Parametern der Potentialfunktion zu berechnen, einschließlich vieler Kopplungsglieder. Die erhaltenen Ergebnisse gestatten eine Diskussion der Elektronenstruktur und liefern den Beweis einer sp-Delokalisierung der Fluor-Atome. Der Gang bestimmter Kopplungsglieder in der Folge C_2H_4 , C_2Cl_4 , C_2F_4 wird geprüft.

Es wird über die Messung der Eigenschaften eines Halbleiter-Thermowiderstandsempfängers berichtet, der in einer Brückenschaltung arbeitet, um unerwünschte Temperaturschwankungen auszuschalten. Die Minimal-Empfindlichkeit beträgt 10^{-11} W, der Quotient Empfindlichkeit/Zeitkonstante hat den Zahl-Wert 200. Das Gerät wird zur Messung der Dispersion der Doppelbrechung von Kristallen (z. B. Glimmer) im nahen Ultrarot benutzt.

Zur Analyse der Halogene im Ultravioletten muß man die Funken- und nicht die Bogenlinien benutzen, da letztere nur im Schumann-Gebiet (Atomlinien) und im Ultrarot liegen. Die Betriebsdaten sind: 1600 μF , 250 V, $I_{\text{max}} = 1600$ Amp. mit Abklingzeit von ca. 10^{-3} sec, 10 ... 760 mm Hg; die Entladung erfolgte über eine Spule von 37,5 μH und 0,02 Ohm. Als Elektrodenmaterial wurde Mg oder Cu verwendet. Zur Temperaturbestimmung aus gemessenen Intensitäten kommt die Linie 5167 wegen Selbstumkehr nicht in Betracht. Mit Hilfe der Linie 5528 (Mg) erhält man 5000-6000°. Die experimentellen Arbeiten stammen von K. Pfeilsticker (Stuttgart).

Bei Absorptionsmessungen stellt sich oft die Aufgabe, bei vorgegebenen Schichtdicken mit einem Minimum an absorbierender Substanz auszukommen, ohne durch zu enge Absorptionsrohre die Lichtstärke des Spektrometers zu beeinträchtigen. Daß hierbei durch entsprechende Einrichtung des Strahlenganges große Ersparnisse an Substanz erzielt werden können, zeigt ein Beispiel, bei dem durch Übergang von der üblichen Abbildung über die telezentrische (mit Paralleldurchsetzung des Absorptionsrohres) bis zur „konzentrischen“ (im Absorptionsrohr gekreuzter Strahlengang) Volumenverringerungen von 57 über 12 auf 3 cm³ zu erzielen sind. Systematische Untersuchungen ergaben (unter der Voraussetzung, daß der Lichtleitwert des Absorptionsrohres gleich dem des Spektralapparates ist) als Substanz-Minimumsbedingung: Gleichheit der Flächen des Eintritts- und des Austrittsfensters des Absorptionsrohres. Die Anpassung an den Strahlengang erfordert jedoch solche Formen des Absorptionsrohres, die für die Herstellung sehr ungünstig sind (Unähnliche, flächengleiche Rechtecke als Abschlußplatten). Jedoch lassen sich diese Formen durch unähnliche Abbildung mit Hilfe von Zylinder- und Toroidlinsen vermeiden und damit die Forderung nach dem Minimalvolumen auch mit rechteckigen Paralleltrögen erfüllen.

M. CZERNY und L. GENZEL, Frankfurt a. M.: Absorption von Glas im Ultraroten von 20 bis 1400° C.

Es wurde eine Wechsellichtapparatur entwickelt, die mit 21 Hz arbeitet. Als Empfänger dienten PbS-Zellen und Bolometer geringer Trägheit. Mit spektral zerlegter Strahlung wurde der Verlauf der Absorption bei Gläsern in dem oben angeführten Temperaturintervall ausgemessen. Die Bedeutung der Messung liegt einerseits in der Methodik, indem gezeigt wurde, daß Messungen optischer Konstanten im Ultraroten bis zu sehr hohen Temperaturen ausgeführt werden können. Ferner ergeben die bisher durchgeführten Messungen einen Einblick in die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Gläsern.

E. HULTHÉN, Stockholm: Ein neues Gitter-Interferometer.

Eine dicke planparallele Platte, deren Rückseite vollständig, deren Vorderseite jedoch stufenweise unter Zwischenschaltung gleichbreiter Zwischenräume versilbert ist, ermöglicht mit Hilfe des im Spektrum entstehenden, senkrecht zur Dispersionseinstellung verlaufenden Streifensystems störende Ordnungen auszuschalten und so die spektrale Leistungsfähigkeit zu erhöhen. Das System arbeitet wie ein verlustfreies Interferenzfilter.

J. GOUBEAU, Göttingen: Die Raman-spektren einiger Anlagerungsprodukte von Borfluorid.

Die Raman-spektren von BF₃-Anlagerungsprodukten vom Typ F₃B...XR'-YR''-ZR''' werden besprochen. Die Moleküle XR'-YR''-ZR''' sind im einzelnen: NII₃, NH₂-CH₃, HO-CH₃, NC-CH₃, NH₂-CO-CH₃, NH₂-CH₃-CO-CH₃, NO₂. Dabei zeigt sich, daß die B...X-Bindung Hauptvalenzcharakter besitzt. Die Bindungen X-R' und ZR''' werden (wie die Erniedrigung der entspr. Gruppenfrequenzen erweist) gelockert, die Y-R''-Bindungen dagegen verstetigt (Gruppenfrequenzverhöhung). Diese Befunde werden auf Grund der Elektronentheorie erklärt, insbesondere die beim CH₃-CN als Ausnahme beobachtete Verfestigung der CH-Bindung als Hyperkonjugationseffekt. Besonderes Interesse bietet die Additionsverbindung BF₃...NO₂, die ihre tiefrote Färbung der Fixierung der polaren Struktur F₃B...|O=N=O verdankt. Analoge Veränderungen der Raman-Frequenzen werden bei Anlagerung der gleichen Moleküle an andere Elektronen-Akzeptoren wie H⁺ oder AlCl₃ beobachtet.

R. FREYMAN und M. FREYMAN, Rennes: Das Absorptionsspektrum des Wassers im cm- und km-Wellengebiet.

Die bei einer Meßfrequenz von 10000 MHz zwischen +20° und -150° untersuchte Absorption des flüssigen Wassers bricht beim Phasenübergang flüssig-fest bei 0° C plötzlich ab. Bei an Silicagel adsorbiertem Wasser setzt sie sich jedoch unter allmählicher Intensitätsabnahme noch bis etwa -90° C fort. - Im km-Wellengebiet (1-18 kHz) werden beim adsorbierten Wasser zwei Absorptionsmaxima bei 0° und bei -90° beobachtet. Diese Befunde lassen sich dadurch deuten, daß die H₂O-Moleküle im flüssigen Wasser über Wasserstoff-Brücken assoziiert sind, und folglich den „anomalen“ hohen Schmelzpunkt von 0° C zeigen, während auf der Adsorberfläche einzelne isolierte Wasser-Moleküle sitzen, die dort den (durch Extrapolation der Reihe H₂Fe, H₂Se, H₂S, H₂O zu erwartenden) „normalen“ Schmelzpunkt von -90° C besitzen.

L. COUTURE-MATHIEU und J. P. MATHIEU, Paris: Über das Schwingungsspektrum des NH₄⁺-Ions.

Raman-Untersuchungen an [NH₄]₂SiF₆- und [NII₄]₂SnCl₆-Kristallen führen zu einer vollständigen Zuordnung der Eigenschwingungen des NH₄⁺-Ions. Es besitzt entsprechend seiner Symmetrie T_d 4 aktive Eigenschwingungen, von denen eine (bei ~ 3200 cm⁻¹) totalsymmetrisch, eine (~ 1700 cm⁻¹) zweifach und zwei (~ 1410 und ~ 3250 cm⁻¹) dreifach entartet sind. Die Zuordnung wird durch Depolarisationsgrad-Messungen sichergestellt. In wässriger NH₄Cl-Lösung werden nur 3 Banden bei ~ 1400, ~ 1650, ~ 3020 cm⁻¹ beobachtet. Kristalle der Ammonium-halogenide erweisen sich zur Eigenfrequenz-Bestimmung als unbrauchbar, da hier die Anisotropie des Kristallfeldes unübersichtliche Frequenzänderungen hervorruft.

P. BARCHEWITZ und G. AMAT, Paris: Einfluß der Spaltbreite auf die spektroskopische Intensitätsbestimmung von ultraroten Absorptionsbanden.

Es wird ein rechnerisches Verfahren angegeben, mit dem man aus den geometrischen Abmessungen der Banden bei mehreren relativ großen Spaltbreiten die Gesamtintensität durch Extrapolation auf die Spaltweite null ermitteln kann.

P. BARCHEWITZ und R. MATHIS, Paris: Versuch einer Deutung der Methyl-halogenid-Spektren zwischen 1,5 und 3 μ .

Die Spektren der Methylhalogenide CH₃X (X = Fluor, Chlor, Brom, Jod) im gasförmigen Zustand werden bei 3 μ mit einem Beckmann-Spektrographen schwacher Auflösung und bei 1,5 μ mit einem Spektrographen stärkerer Auflösung (ca. 1 cm⁻¹) erhalten. Die Methylhalogenide haben die Symmetrie C_{3v} und die Schwingungen werden wie folgt bezeichnet: ν_1 , ν_2 sind CH-Valenzschwingungen, ν_3 , ν_4 sind CH-Deformationsschwingungen und ν_5 , ν_6 sind Schwingungen zwischen der Methyl-Gruppe einerseits und dem Halogen andererseits. Bei 3 μ wird eine starke Senkrechtkante (ν_3) und zwei starke Parallel-Banden, die man durch Fermi-Resonanzaufspaltung (ν_1 mit 2 ν_4) deuten kann, erhalten. Das Spektrum bei 1,6 μ zerfällt in zwei Anteile, nämlich einerseits in eine Senkrechtkante und eine Parallelbande, die zum Oberton 2 ν_2 gehören, und andererseits in Kombinationsbanden ν_2 + (ν_1 , 2 ν_4). Diese Deutungen stehen in Einklang mit quantenmechanischen Rechnungen.

A. CHEVET und M. J. MEVEL, Rennes: Absorptionsspektren von Uransalzen im nahen Ultrarot.

In Verbindungen mit den von M. und R. Freymann durchgeführten Messungen der Fluoreszenz und der Absorption im Sichtbaren werden die III-, IV- und VI-wertigen Uransalze im nahen Ultrarot gemessen. Im Gebiet zwischen 0,7 und 2,5 μ werden keine Absorptionen von UVI, wohl aber von UIII und UIV festgestellt. Das erlaubt die Oxydation von UIII zu UIV zu verfolgen. Die Ergebnisse werden mit den Absorptionsspektren von Plutonium von Kasha und Betts-Harvey verglichen.

J. CHAPELLE, Nancy: Rayleigh-Streuung durch Kristalle.

Die Rayleigh-Streuung in Kristallen wird hervorgerufen durch Reflexion der einfallenden Strahlung a) an den elastischen Wärmewellen im Kristall, b) an der eigentlichen Kristallstruktur. Die durch a) erzeugte Intensität läßt sich theoretisch berechnen, wenn man den Kristall als Kontinuum behandelt⁹. Zur Bestimmung der Intensität genügt es, die von einer elastischen Welle transportierte Energie gleich kT zu setzen. Die experimentelle Prüfung dieser Theorie an NaCl ergab in gewissen Einfallsrichtungen gute Übereinstimmung, in anderen jedoch sehr erhebliche Abweichungen, die sich aber durch Reflexion der einfallenden Strahlung an Fehler-Stellen (mikroskopisch Rissen und Hohlräumen) des Kristalls erklären lassen. Damit wird ein neuer Weg zur Feststellung von Kristallbaufehlern eröffnet.

G. KORTÜM, Tübingen: Absorption des MnO₄-Ions in Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung nach der Reflexionsmethode.

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren fester Stoffe bedient man sich mit Vorteil der Reflexionsmethode. Man mißt die Intensität der vom Kristallpulver reflektierten Strahlung, die sich aufteilen läßt in einen nur durch die Oberfläche (zum Teil selektiv) reflektierten „regulären“ und in einen in den Kristall eindringenden und erst nach teilweiser Absorption wieder reflektierten „diffusen“ Anteil. - Die theoretischen Voraussetzungen für die Aufnahme guter Reflexionsspektren werden erörtert und durch Messungen an reinem KMnO₄ sowie an KMnO₄-KClO₄-Mischkristallen experimentell geprüft. Dabei zeigt sich, daß im reinen KMnO₄ bei sehr starken Absorptionsstellen (z. B. der Hauptbande) die Extinktion mit abnehmender Korngröße ansteigt, da sich in diesem Fall die „regulären“ Reflexion stark bemerkbar macht. Umgekehrt nimmt bei schwachen Banden und in Mischkristallen mit geringerer KMnO₄-Konzentration die Extinktion mit sinkender Korngröße stark ab, da hier die diffuse Reflexion überwiegt. Der stets vorhandene Anteil an „regulären“ Reflexion bedingt, daß das Reflexionspektrum gegenüber einem in Durchsicht ermittelten stets stark abgeflacht erscheint; dagegen erhält man nach beiden Verfahren genau die gleiche Frequenzlage und die gleiche Feinstruktur der Banden. Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren an Mischkristallen unterschiedlichen KMnO₄-Gehaltes (0,17-55,2 Mol-%) bei konstanter Korngröße (~ 2 μ) zeigt, daß schon bei kleinen Konzentrationen erhebliche Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz auftreten. Da das KMnO₄ in wässriger Lösung im gleichen Konzentrationsbereich dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht, müssen die Abweichungen beim Kristallspektrum ebenfalls auf den zu nehmenden Einfluß der „regulären“ Reflexion zurückgeführt werden.

K. H. HELLWEGE, Göttingen: Zur Kristallspektroskopie.

Atomlinien von Salzen der Seltenen Erden zeigen Aufspaltungen und besondere Polarisations-eigenschaften, die durch den Einfluß des anisotropen elektrischen Feldes der Umgebung (Kristall oder Lösung) hervorgerufen werden. Auf Grund eines Potentialansatzes, der sämtliche auf das betreffende Atom wirkenden Kräfte umfaßt, lassen sich die Termwerte und die Auswahlregeln der Elektronenspektren vorhersagen. Sie stehen in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Experiment. In einzelnen Fällen kann auf diesem Wege unter Korrektur unrichtiger Röntgenmessungen eine vollständige Kristallstrukturanalyse durchgeführt und auch eine Aussage über die Symmetrie des inneren Kristallfeldes gewonnen werden. Besonderes Interesse verdient die Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit der einzelnen Potentialanteile des Kristallfeldes, da sich deren Größen damit einzeln bestimmen lassen. M. [VB 305]

⁹) J. Chapelle u. A. Gally, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 231, 878 [1950].