

schen Verbindungen der betreffenden Elemente. Die Umwandlung in die Oxyde geschieht teils durch Hydrolyse, teils durch Pyrolyse bei der anschließenden Wärmebehandlung. Durch die verschiedenartigen optischen Eigenschaften der Oxydschichten und ihrer Kombinationen kann der spektrale Transmissions- und Reflexionsgrad von Gläsern vielfältig modifiziert werden. Es lassen sich z. B. selektiv wärmereflektierende Beläge herstellen, welche bis zu 50 % der auftretenden Sonnenstrahlungsenergie reflektieren und dadurch den Temperaturanstieg in besonnten Räumen entsprechend reduzieren.

Zur Erzeugung von transparenten Schichten hoher Oberflächenleitfähigkeit eignen sich vorzugsweise Verfahren, bei denen Metallverbindungen als Dämpfe oder zerstäubte Lösungen auf die hocherhitzte Glasoberfläche geleitet und dabei zersetzt werden; die so erzeugten Oxydschichten (besonders  $\text{SnO}_2$ ) zeigen typische Halbleiter-Erscheinungen und z. T. im Infraroten ein metallisch hohes Reflexionsvermögen.

## Glas als Werkstoff für Festkörper-Laser

E. Deeg, M. Faulstich und N. Neuroth, Mainz

Der zeitliche Verlauf der induzierten Emission [1] von Nd-dotiertem Glas ändert sich charakteristisch, wenn man die Dauer und Intensität des Anregungslichtes variiert. Bei Anregung mit Schwellenenergie über eine Zeit von etwa  $1/2$  msec (Halbwertszeit der Blitzlampe) tritt praktisch nur ein Emissionsakt in einer Zeit von der Größenordnung  $\mu\text{sec}$  auf. Verlängert man die Blitzdauer (Intensität jeweils = Schwellenenergie), so beobachtet man eine Folge von Emissionsakten. Steigert man andererseits die Anregungsenergie auf das 1,5-fache der Schwellenenergie (Blitzdauer 3 msec), so beobachtet man eine quasi-kontinuierliche Emission über etwa 1 msec, d. h. die Emission wird nicht mehr ganz unterbrochen, zeigt jedoch weiterhin Intensitätsschwankungen. Diese sind bei Grundgläsern von verschiedener Zusammensetzung unterschiedlich stark. Die Intensitätsverteilung des emittierten Lichtes über den Querschnitt des Stabes ist ungleichmäßig; vermutlich ist dies in der Hauptsache durch Inhomogenitäten bedingt.

Eine besondere Ausführungsform des Glaslasers sind die Lichtleitfasern. Sie bestehen aus einem Faden aus hochbrechendem Glas, um den ein Mantel aus tiefbrechendem Glas geschmolzen ist. Durch Vielfach-Reflexion wird das in den Kern eindringende Licht durch ihn hindurchgeleitet. Wenn man den hochbrechenden Kern der Faser aus Nd-dotiertem Glas herstellt, so kann man in einer solchen Faser auch induzierte Emission erzeugen.

## Zum Verhalten von Halogeniden in Bleigläsern

L. Merker, Würzburg

Im Bleiorthosilicat  $2 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$  läßt sich ca.  $1/4$  des  $\text{PbO}$ -Gehaltes molar durch  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$  oder  $\text{PbI}_2$  ersetzen; es entstehen beim Erhitzen im abgeschlossenen Raum homogene Schmelzen, die beim Abkühlen ebenso wie Bleiorthosilicat glasig erstarren. Die Dichte der Gläser wird entsprechend dem Platzbedarf der Halogenid-Ionen (2 Hal werden für 1 O eingeführt) erniedrigt, die Lichtbrechung jedoch durch Brom und insbesondere Jod (hohe Polarisierbarkeit) erheblich erhöht. Man erhält Werte über  $n_D = 2,2$ . Das Lichtabsorptionsverhalten der halogenhaltigen Gläser entspricht etwa dem der Bleihalogenide, das halogenfreie Ausgangsglas läßt außerdem deutlich den Einfluß der Schmelzweise (Sauerstoffpartialdruck, Auflösung von Tiegelmateriale) erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit des an sich sehr schlecht leitenden Bleiorthosilicatglases wird durch sämtliche Halogene stark erhöht, und der Überführungsversuch läßt in allen untersuchten Fällen reine Anionenleitfähigkeit erkennen.

[1] (Wellenlänge  $1,06 \mu$ ).

Entglasungsversuche führen in einem bestimmten Temperaturbereich zur Bildung pyromorphitartiger Phasen (Pyromorphit =  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ). Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von Art und Menge des im Glas vorhandenen Halogens legt den Schluß nahe, daß in diesen kristallinen Verbindungen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Sauerstoff teilweise durch die Halogene ersetzt wird.

[VB 727]

## Schwingungsspektren und gruppencharakteristische Frequenzen von Bor-Verbindungen

Walter J. Lehmann, Los Angeles, California (USA)

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg,  
am 30. Mai 1963 in Stuttgart

Die Diboran-Derivate [1]  $\text{RB}_2\text{H}_5$ ,  $1,1\text{-R}_2\text{B}_2\text{H}_4$ ,  $1,2\text{-R}_2\text{B}_2\text{H}_4$ ,  $\text{R}_3\text{B}_2\text{H}_3$  und  $\text{R}_4\text{B}_2\text{H}_2$  sowie die  $^{10}\text{B}$ -angereicherten, B-deutierten, C-deutierten und vollständig deutierten Derivate ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) wurden hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht. Die Frequenzen konnten Molekülschwingungen zugeordnet werden. Es waren einige verhältnismäßig scharf abgegrenzte charakteristische Frequenzen zu erkennen.  $1,2\text{-R}_2\text{B}_2\text{H}_4$  ist wesentlich beständiger als A. B. Burg annahm. Die Disproportionierung  $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{H}_2$  zu  $(\text{CH}_3)_3\text{B}_2\text{H}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  wurde spektroskopisch verfolgt.

Die Spektren von  $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$  (Mischung von zwei Isomeren) und  $\text{B}_2\text{D}_5\text{H}$  konnten durch Kompensationsmethoden getrennt erkannt und die Frequenzen Molekülschwingungen zugeordnet werden [2].

$\text{F}_3\text{B}_3\text{O}_3$  wurde als Boroxolderivat erkannt, wozu auch die Lehmannsche Durchschnittsregel beitrug [3]. Beispielsweise ist

$$\nu(\text{A}-\text{B}_1) = 1/2 [\nu_{\text{sym.}}(\text{AB}_2) + \nu_{\text{uns.}}(\text{AB}_2)]$$

IR-, Massen- und Kernresonanzspektrum charakterisieren die Reaktionsprodukte von Diboran und Butadien als ringförmige 1,2-Alkyldiborane [4].

[VB 720]

## Anlagerungen von Radikalen an Allene

T. L. Jacobs, Los Angeles (USA)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 31. Mai 1963

Äthylthiyl- und Phenylthiyl-Radikale reagieren mit Allen, 1,2-Butadien und 3-Methyl-1,2-butadien zu 1:1- und 2:1-Addukten, die sich mit hoher Ausbeute bilden. Aus Äthylthiyl und Allen entstehen bei  $70^\circ\text{C}$  mit Azobisisobutyronitril als Initiator Äthylallylsulfid, 1,2-Diäthylthiopropen und 1,3-Diäthylthiopropen. Das Radikal greift zu 13 % am zentralen C-Atom und zu 87 % an den beiden endständigen Kohlenstoffatomen an. Die Reaktion wird durch 4-tert. Butyl-brenzcatechin verhindert.

1,2-Butadien wird von Äthylthiyl-Radikalen an allen drei doppelt gebundenen C-Atomen angegriffen. Dabei entstehen cis- und trans-Äthylcrotylsulfid, Äthyl-2-methylallylsulfid, cis- und trans-2-Äthylthio-2-buten sowie meso- und ( $\pm$ )-2,3-Bis-(äthylthio)-butan. Die Produkte ließen sich gaschromatographisch trennen und bestimmen, doch konnte dabei nicht

[1] W. J. Lehmann u. I. Shapiro, *Spektrochim. Acta* 17, 396 (1961) und darin angeführte Veröffentlichungen.

[2] W. J. Lehmann, J. F. Ditter u. I. Shapiro, *J. chem. Physics* 29, 1248 (1958); 31, 549 (1959).

[3] W. J. Lehmann, *Spectroscopia Molecular* 9, 62 (1960); *J. molecular Spectroscopy* 7, 1, 261 (1961); H. D. Fisher, W. J. Lehmann u. I. Shapiro, *J. phys. Chem.* 65, 1166 (1961).

[4] H. G. Weiss, W. J. Lehmann u. J. Shapiro, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3840 (1962).