

Aus den auf reines D<sub>2</sub>O extrapolierten Ergebnissen der vier Meßreihen wurden die Mittelwerte gebildet und diese schließlich noch graphisch interpoliert. Als Fehler der sich so ergebenden Werte wurde  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  angenommen, ein Wert, der aus dem Grad der Reproduzierbarkeit der Eichmessungen und den Abweichungen der Dichtewerte vom Mittelwert gefolgert worden ist.

Ein Vergleich der Resultate mit denen anderer Autoren ist, wie eingangs erwähnt, nur bei 95° C und 100° C möglich. Bei 100° C liegen die Werte von Chang-Tung um  $11 \cdot 10^{-5}$ , die von Schrader-Wirtz um  $8 \cdot 10^{-5}$  über den hier bestimmten (die Werte der genannten Autoren sind dabei auf den von Isberg und Lundberg angegebenen Wert von  $S_{20}^{20}$  des reinen Deuteriumoxyds umgerechnet worden). Bei 95° C sind die entsprechenden Unterschiede  $+8 \cdot 10^{-5}$  und  $+5 \cdot 10^{-5}$ . Diese Diskrepanzen liegen am Rand des durch die angegebenen Fehlergrenzen erlaubten Bereiches (Chang-Tung und Schrader-Wirtz geben beide  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  als Fehler an). Nach den vorliegenden Messungen zu schließen liegt das Maximum des Dichteverhältnisses etwa bei 100° C, während man aus den genannten Arbeiten jeweils auf ein Maximum bei etwa 110° C schließen könnte. Auf diese Diskrepanzen wird in anderem Zusammenhang eingegangen werden.

<sup>7</sup> F. G. Keyes, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**, 505 [1933]; L. B. Smith, F. G. Keyes u. H. F. Gerry, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **69**, 137 [1934].

| <i>T</i> ° C | <i>S<sub>T</sub>T</i> | $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$<br>g cm <sup>-3</sup> | $\varrho_{\text{D}_2\text{O}}$<br>g cm <sup>-3</sup> | Molvolumen<br>cm <sup>3</sup> |
|--------------|-----------------------|--|--|-------------------------------|
| 95,0         | 1,10958               | 0,961975   | 1,06739  | 18,7691                       |
| 100,0        | 958                   | 58425  | 6345   | 18,8386                       |
| 105,0        | 958                   | 54761  | 5938   | 18,9110                       |
| 110,0        | 956                   | 50990  | 5518   | 18,9863                       |
| 115,0        | 954                   | 47104  | 5085   | 19,0645                       |
| 120,0        | 950                   | 43112  | 4639   | 19,1457                       |
| 125,0        | 946                   | 39012  | 4180   | 19,2301                       |
| 130,0        | 941                   | 34807  | 3708   | 19,3176                       |
| 135,0        | 935                   | 30495  | 3224   | 19,4062                       |
| 140,0        | 928                   | 26081  | 2728   | 19,5019                       |
| 145,0        | 920                   | 21560  | 2220   | 19,5988                       |
| 150,0        | 912                   | 16936  | 1699   | 19,6992                       |
| 155,0        | 903                   | 12206  | 1167   | 19,8028                       |
| 160,0        | 894                   | 07370  | 0622   | 19,9101                       |

Tab. 1. Spalte 2 der Tabelle enthält das Dichteverhältnis  $S_T T$  von reinem schwerem Wasser (normale Zusammensetzung der O-Isotopen) zu normalem Wasser derselben Temperatur, jeweils bei Sättigungsdampfdruck. In Spalte 3 sind die Werte der Dichte von normalem Wasser,  $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$ , aufgeführt, die den Veröffentlichungen von Keyes und Mitarbeitern<sup>7</sup> entnommen wurden. Multiplikation von  $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$  mit  $S_T T$  lieferte die in der vierten Spalte aufgeführten (absoluten) Dichtewerte  $\varrho_{\text{D}_2\text{O}}$  des schweren Wassers in g · cm<sup>-3</sup>. Infolge der an dem Dichtewert des normalen Wassers haftenden Unsicherheit ist der Fehler von  $\varrho_{\text{D}_2\text{O}}$  etwas größer als der von  $S_T T$ , er dürfte jedoch  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  nicht überschreiten. Die letzte Spalte enthält das Molvolumen des schweren Wassers, das aus der Dichte unter Zugrundelegung des Wertes  $M=20,03391$  g/Mol (vgl. Schrader-Wirtz) für das Molekulargewicht von D<sub>2</sub>O berechnet worden ist.

Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von  
1,8-Dimethylnaphthalin<sup>1</sup>

Von Hans Christoph Wolf

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule  
München

(Z. Naturforschg. **10 a**, 800—801 [1955]; eingeg. am 5. September 1955)

| Übergang I                        |                  |       |           | Fluoreszenz |                  |      |            |
|-----------------------------------|------------------|-------|-----------|-------------|------------------|------|------------|
| Absorption                        |                  |       |           |             |                  |      |            |
| Nr.                               | cm <sup>-1</sup> | log ε | Zuordnung | Nr.         | cm <sup>-1</sup> | Int. | Zuordnung  |
| 1                                 | 31 150           | 3,4   | 0,0       | 1           | 31 070           | sst  | 0,0        |
| 2                                 | 31 740           | 3,0   | 0,0+590   | 2           | 30 510           | st   | 0,0 - 560  |
| 3                                 | 32 140           | 3,05  | 0,0+990   | 3           | 30 290           | Schu | 0,0 - 780  |
| 4                                 | 32 560           | 3,25  | 0,0+1410  | 4           | 29 960           | zst  | 0,0 - 1110 |
|                                   |                  |       |           | 5           | 29 690           | Max  | 0,0 - 1380 |
|                                   |                  |       |           | 6           | ca. 29 510       | Schu | 5 - 180    |
|                                   |                  |       |           | 7           | 29 170           | zst  | 5 - 520    |
|                                   |                  |       |           | 8           | ca. 28 950       | Schu | 5 - 740    |
|                                   |                  |       |           | 9           | 28 640           | zst  | 5 - 1050   |
|                                   |                  |       |           | 10          | 28 350           | st   | 5 - 1340   |
|                                   |                  |       |           | 11          | ca. 27 910       | schw | 10 - 440   |
|                                   |                  |       |           | 12          | ca. 27 650       | schw | 10 - 700   |
|                                   |                  |       |           | 13          | 27 320           | schw | 10 - 1030  |
|                                   |                  |       |           | 14          | 27 060           | schw | 10 - 1290  |
| Übergang II                       |                  |       |           |             |                  |      |            |
| 0,0 bei 33 550 (?) mit log ε=3,75 |                  |       |           |             |                  |      |            |

Tab. 1. Spektren von 1,8-Dimethylnaphthalin in Äthanol, ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mol., glasartig erstarrt bei ca. 100° K. Bezeichnungen wie in der vorangehenden Arbeit<sup>1</sup>.

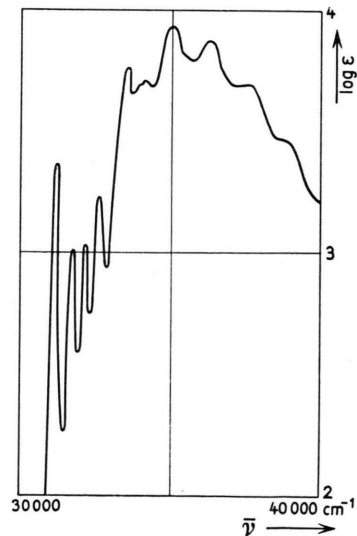


Abb. 1. Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin in Äthanol (96-proz.), glasartig erstarrt bei ca. 100° K.

Kürzlich (vergl.<sup>1</sup>) wurde hier über die Spektren fast aller Dimethylnaphthaline berichtet. Die Verschiebung der Elektronenübergänge in der Frequenzkala gegenüber den gleichen Übergängen des unsubstituierten Naphthalinmoleküls<sup>2</sup> konnte mit der Theorie der „Spektroskopischen Momente“ verstanden werden. Analoge Elektronenübergänge



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

in stellungsisomeren Derivaten mit gleichem spektroskopischen Moment sollten frequenzgleich sein; geringe Abweichungen sind zu erwarten, wenn bei den verschiedenen Isomeren aus sterischen Gründen eine unterschiedliche Wechselwirkung der Substitutionsgruppen besteht.

Zur Ergänzung wird hier in Tab. 1 und in Abb. 1 noch das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin<sup>3</sup> mitgeteilt. Über die experimentellen Einzelheiten, die Meßgenauigkeit, die Fehlerquellen gilt das

früher<sup>1</sup> gesagte. Wie zu erwarten, entsprechen die Spektren des 1,8-Dimethylnaphthalins weitgehend denen des 1,5-Dimethylnaphthalins. Der mit der größeren Wechselwirkung der beiden Methylgruppen in der 1,8-Verbindung zu erklärende geringe Unterschied gegen die 1,5-Verbindung entspricht demjenigen zwischen den Verbindungen 2,3- und 2,7-Dimethylnaphthalin. Dieser Unterschied im Spektrum von Verbindungen mit „gleichem“ spektroskopischem Moment begrenzt die Brauchbarkeit der Theorie.

<sup>1</sup> Ergänzung zu H. C. Wolf, Z. Naturforschg. **10a**, 270 [1955].

<sup>2</sup> H. C. Wolf, Z. Naturforschg. **10a**, 3, 244 [1955].

<sup>3</sup> Herrn Dr. A. Raeithel (Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) danke ich sehr für die Substanz.

## Ammoniakadsorption an Silicium

Von Leonhard Miller

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft,  
Si-Labor, Göttingen

(Z. Naturforschg. **10a**, 801–802 [1955]; eingeg. am 8. September 1955)

Zur Untersuchung der Oberfläche von Quarz und anderen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen hatte sich die Adsorption von Ammoniak als besonders geeignet erwiesen<sup>1</sup>. Es wurde daher versucht, durch NH<sub>3</sub>-Adsorption die Oberfläche von elementarem Si auf das Vorhandensein einer Bedeckung von SiO<sub>2</sub> hin zu untersuchen und auch das Verhalten der Oberfläche bei weiterer definierter Oxydation auf diese Weise zu prüfen. Am Quarz hatte es sich gezeigt, daß das nach Auspumpen bei 100° C immer noch an der Oberfläche haftende Wasser von wesentlicher Bedeutung für die NH<sub>3</sub>-Adsorption ist, derart, daß ein adsorbiertes Wassermolekül eine Erhöhung der Adsorption um 1 bis 2 NH<sub>3</sub>-Moleküle bringt. Diese adsorptionserhöhende Wirkung einer Wasservorbelegung, die auf der Bildung von oberflächlichen SiOH-Gruppen beruhen dürfte, müßte sich auch am elementaren Si zeigen, wenn eine SiO<sub>2</sub>-Schicht vorhanden bzw. durch Oxydation gebildet wird.

Es wurde die gleiche Apparatur wie in<sup>1</sup> verwendet, die es erlaubte, die adsorbierten und desorbierten Gas- und Dampfmen gen quantitativ zu bestimmen und die Desorptionsprodukte in einem angeschlossenen Kreislaufsystem zu analysieren.

Von großer Wichtigkeit war die Reinheit des untersuchten Si-Pulvers. Es wurde erwartet, daß die NH<sub>3</sub>-Adsorption am elementaren Si kleiner sei als am SiO<sub>2</sub>, da keine besondere Affinität zwischen Si und NH<sub>3</sub> ersichtlich ist. Die ersten Versuche mit käuflichem Silicium ergaben aber wesentlich höhere Adsorptionswerte und auch der irreversibel gebundene Anteil des NH<sub>3</sub> war viel größer als bei den SiO<sub>2</sub>-Modifikationen. Die Annäherung an die Adsorptionseigenschaften von SiO<sub>2</sub> wurde erst nach kräftiger Oxydation „von oben her“ erreicht. Die Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben beruhte auf der stets vorgenommenen Bestimmung der spez. Oberfläche durch Tieftemperaturadsorption von Stickstoff nach der BET-Methode. Die Verunreinigungen dürften Ammoniakatbildung an der Oberfläche bewirken.

Die vermutete Annäherung an die Eigenschaften der SiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit zunehmender Oxydation „von unten her“ wurde erst mit einem Si-Präparat erreicht, für dessen Überlassung ich Herrn Prof. v. Wartenberg zu danken habe. Das Silicium war gewonnen worden durch Kristallisation aus geschmolzenem Aluminium<sup>2</sup>. Um eine genügend große Oberfläche zu erhalten, wurde es in der Stahlkugelmühle vermahlen und das dabei abgeriebene Eisen mit Salpetersäure entfernt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffadsorption bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs ergab 11,2 m<sup>2</sup>/g. Darauf wurde das Pulver bei 600° C ausgepumpt bis 10<sup>-3</sup> Torr, dann auf 25° C eingestellt und eine Adsorptionsisotherme von NH<sub>3</sub> bestimmt (Kurve 1). Nach isothermer Desorption und Bestimmung des irreversibel gebundenen Anteils durch thermischen Abbau bei 600° C wurde das Pulver 15 h lang bei Zimmertemperatur mit gesättigtem Wasserdampf in Kontakt gebracht. Das locker gebundene Wasser wurde dann durch Auspumpen bei 110° C entfernt, die Probe wieder auf 25° C eingestellt und eine zweite Ammoniakadsorptionsisotherme daran gemessen (Kurve 2). Es zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit für NH<sub>3</sub> durch die Wasservorbelegung. Um diese quantitativ zu bestimmen, wurde das NH<sub>3</sub> in der geschilderten Weise wieder abgebaut und die Wasserbelegung durch gleichlange Dampfberührung neu gebildet. Nach Auspumpen bei 110° C bis 10<sup>-3</sup> Torr wurde das bei weiterer Temperaturerhöhung bis 600° C desorbierte Gas gesammelt und volumenetrisch bei etwa dem halben Sättigungsdruck von Wasser bestimmt. Es zeigte sich, daß fast die Hälfte der Abbauprodukte Permanentgas war, das nicht mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren werden konnte. Dieses Gas konnte nach Sauerstoffzugabe an einer Pt-Glühschleife verbrannt werden und wurde daher als Wasserstoff angesehen. Die Siliciumoberfläche erwies sich so, auch nach einer Vorbehandlung mit Salpetersäure, als durch adsorbiertes Wasser oxydierbar. Gleichzeitig aber kann man auf eine teilweise Oberflächenoxydation schließen aus der Erhöhung der NH<sub>3</sub>-Adsorption durch eine Wasservorbelegung. Der Absolutbetrag der Ammoniakadsorption liegt auch in der Größenordnung der früher an SiO<sub>2</sub> gefundenen Werte.

Die quantitative Bestimmung der Wasservorbelegung ΔH<sub>2</sub>O ergab 4,51 μMol/m<sup>2</sup>. Ihr entspricht die aus der Abb.

<sup>1</sup> L. Miller, Koll.-Z. **142**, 117 [1955].

<sup>2</sup> H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 186 [1951].