

Aus den auf reines D_2O 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 gefolgt worden ist.

Ein Vergleich der Resultate mit denen anderer Autoren ist, wie eingangs erwähnt, nur bei $95^\circ C$ und $100^\circ C$ möglich. Bei $100^\circ C$ 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 $95^\circ C$ 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 $100^\circ C$, während man aus den genannten Arbeiten jeweils auf ein Maximum bei etwa $110^\circ C$ schließen könnte. Auf diese Diskrepanzen wird in anderem Zusammenhang eingegangen werden.

⁷ 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].

$T^\circ C$	$S_T T$	2H_2O g cm^{-3}	2D_2O g cm^{-3}	Molvolumen cm^3
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, 2H_2O , aufgeführt, die den Veröffentlichungen von Keyes und Mitarbeitern⁷ entnommen wurden. Multiplikation von 2H_2O mit $S_T T$ lieferte die in der vierten Spalte aufgeführten (absoluten) Dichtewerte 2D_2O des schweren Wassers in $g \cdot cm^{-3}$. Infolge der an dem Dichtewert des normalen Wassers haftenden Unsicherheit ist der Fehler von 2D_2O etwas größer als der von $S_T T$, er darf 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_2O berechnet worden ist.

Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin¹

Von Hans Christoph Wolff

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

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

Übergang I			Fluoreszenz			
Nr.	cm^{-1}	$\log \varepsilon$	Nr.	cm^{-1}	Int.	
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 $\log \varepsilon=3,75$

Tab. 1. Spektren von 1,8-Dimethylnaphthalin in Äthanol, ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol., glasartig erstarrt bei ca. $100^\circ C$. Bezeichnungen wie in der vorangehenden Arbeit¹.

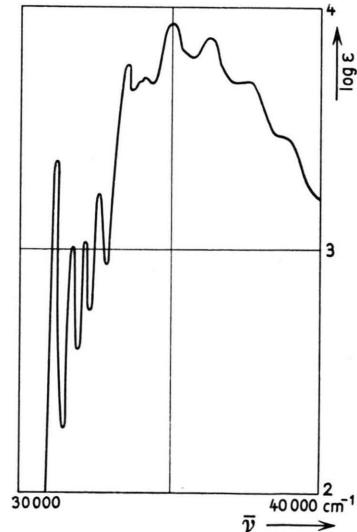


Abb. 1. Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin in Äthanol (96-proz.), glasartig erstarrt bei ca. $100^\circ C$.

Kürzlich (vergl. ¹) wurde hier über die Spektren fast aller Dimethylnaphthaline berichtet. Die Verschiebung der Elektronenübergänge in der Frequenzskala gegenüber den gleichen Übergängen des unsubstituierten Naphthalinmoleküls² 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 digitized 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-Dimethylnaphthalin³ mitgeteilt. Über die experimentellen Einzelheiten, die Meßgenauigkeit, die Fehlerquellen gilt das

¹ Ergänzung zu H. C. Wolff, Z. Naturforschg. **10a**, 270 [1955].

² H. C. Wolff, Z. Naturforschg. **10a**, 3, 244 [1955].

früher¹ 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.

³ 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_2 -Modifikationen hatte sich die Adsorption von Ammoniak als besonders geeignet erwiesen¹. Es wurde daher versucht, durch NH_3 -Adsorption die Oberfläche von elementarem Si auf das Vorhandensein einer Bedeckung von SiO_2 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_3 -Adsorption ist, derart, daß ein adsorbiertes Wassermolekül eine Erhöhung der Adsorption um 1 bis 2 NH_3 -Moleküle bringt. Diese adsorptionshemmende Wirkung einer Wasservorbelegung, die auf der Bildung von oberflächlichen SiOH -Gruppen beruhen dürfte, müßte sich auch am elementaren Si zeigen, wenn eine SiO_2 -Schicht vorhanden bzw. durch Oxydation gebildet wird.

Es wurde die gleiche Apparatur wie in¹ verwendet, die es erlaubte, die adsorbierten und desorbierten Gas- und Dampfmengen 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_3 -Adsorption am elementaren Si kleiner sei als am SiO_2 , da keine besondere Affinität zwischen Si und NH_3 ersichtlich ist. Die ersten Versuche mit käuflichem Silicium ergaben aber wesentlich höhere Adsorptionswerte und auch der irreversibel gebundene Anteil des NH_3 war viel größer als bei den SiO_2 -Modifikationen. Die Annäherung an die Adsorptionseigenschaften von SiO_2 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 Ammoniakbildung an der Oberfläche bewirken.

Die vermutete Annäherung an die Eigenschaften der SiO_2 -Oberflächen mit zunehmender Oxydation „von unten her“ wurde erst mit einem Si-Präparat erreicht, für dessen Überlassung ich Herrn Prof. v. Warthenberg zu danken habe. Das Silicium war gewonnen worden durch Kristallisation aus geschmolzenem Aluminium². 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 $11,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Darauf wurde das Pulver bei 600°C ausgepumpt bis 10^{-3} Torr, dann auf 25°C eingestellt und eine Adsorptionsisotherme von NH_3 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_3 durch die Wasservorbelegung. Um diese quantitativ zu bestimmen, wurde das NH_3 in der geschilderten Weise wieder abgebaut und die Wasserbelegung durch gleichlange Dampfberührung neu gebildet. Nach Auspumpen bei 110°C bis 10^{-3} Torr wurde das bei weiterer Temperaturerhöhung bis 600°C desorbierte Gas gesammelt und volumenometrisch 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-Glühspirale verbrannt werden und wurde daher als Wasserstoff angesehen. Die Siliciumoberfläche erwies sich so, auch nach einer Vorbehandlung mit Salpetersäure, als durch adsorbierter Wasser oxydierbar. Gleichzeitig aber kann man auf eine teilweise Oberflächenoxydation schließen aus der Erhöhung der NH_3 -Adsorption durch eine Wasservorbelegung. Der Absolutbetrag der Ammoniakadsorption liegt auch in der Größenordnung der früher an SiO_2 gefundenen Werte.

Die quantitative Bestimmung der Wasservorbelegung $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ergab $4,51 \mu\text{Mol}/\text{m}^2$. Ihr entspricht die aus der Abb.

² H. v. Warthenberg, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 186 [1951].

¹ L. Miller, Koll.-Z. **142**, 117 [1955].