

Die Ferratgleichgewichte in Alkalihydroxydschmelzen

Von HERMANN LUX und TITUS NIEDERMAIER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der TH München und
Institut für anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. 11 a, 762 [1956]; eingegangen am 24. Juli 1956)

Nach einem Verfahren, das kürzlich von uns beschrieben worden ist¹, lassen sich Extinktionsmessungen an aggressiven Schmelzen oder anderen Flüssigkeiten auch dann durchführen, wenn kein durchsichtiges Küvettenmaterial zur Verfügung steht. Durch Aufnahme der Extinktionskurven verdünnter Ferratlösungen in Alkalihydroxydschmelzen bei 300–500°C unter definierten Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdrücken hat sich ergeben, daß das rotviolette Ferrat(VI) in KOH-Schmelzen bei 310°C in Sauerstoff völlig stabil ist. Sein Anteil im Gleichgewicht erreicht bei kleinen Wasserdampfpartialdrücken fast 100 Mol-

¹ H. LUX u. T. NIEDERMAIER, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 246 [1956].

Messung der Oszillatorenstärke der Eisenresonanzlinie 3720 Å aus der Abklingdauer

Von O. OSBERGHAUS und K. ZIOCK

Physikalisches Institut der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 11 a, 762–763 [1956]; eingegangen am 2. August 1956)

Die Oszillatorenstärke der Eisenresonanzlinie 3720 Å ist bisher von zwei Autoren^{1,2} nach zwei verschiedenen Absorptionsverfahren gemessen worden. KING fand für sie den Wert $f=0,013$, entsprechend einer Abklingkonstanten von $5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$, während KOPFERMANN und WESSEL $f=0,043$, entsprechend einer Abklingkonstanten von $1,7 \cdot 10^7$, gemessen haben. Diese Diskrepanz gab Veranlassung zu einer Neubestimmung der Oszillatorenstärke nach einem völlig anderen Verfahren.

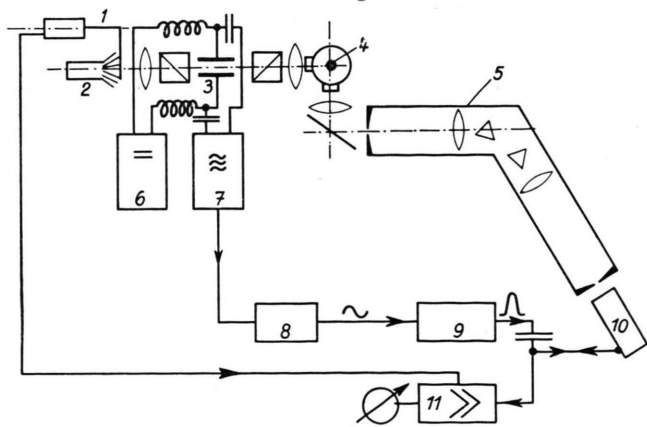


Abb. 1. Meßanordnung.

prozent. Bei geringerem Sauerstoffdruck oder höherem Wasserdampfdruck geht der Anteil von Ferrat(VI) zurück; dafür beteiligt sich ein gelblich-braunes Ferrat(III) und ein farbloses Ferrat(III) an dem stark von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht.

Wie bereits bei Untersuchungen über die Manganatgleichgewichte und über die Peroxydgleichgewichte von uns festgestellt werden konnte, verhalten sich NaOH-Schmelzen völlig anders als KOH-Schmelzen. Dasselbe zeigt sich bei den Ferratgleichgewichten. Ferrat(VI) tritt in NaOH-Schmelzen nicht auf. Die quantitative Lösungen ein Ferrat vorliegt, dessen Menge vom Untersuchung hat aber gezeigt, daß auch in diesen Sauerstoffpartialdruck abhängt und in reinem Sauerstoff bei 410°C sogar stark überwiegt, während in reinem Stickstoff nur ganz wenig Fe_2O_3 in Lösung geht. Das Ferrat ist braun, ähnlich wie Ferrat(III); seine Extinktionskurve verläuft jedoch merklich steiler. Die tiefbraunen Lösungen von Fe_2O_3 in NaOH-Schmelzen enthalten somit nicht, wie man bisher annahm, das Eisen in dreiwertiger Form, sondern in einer höheren Oxydationsstufe. Ob es sich dabei um Ferrat(IV) oder Ferrat(V) handelt, konnte noch nicht entschieden werden.

Strahlt man Licht einer Resonanzlinie des Eisens, dessen Intensität moduliert ist, in Eisendampf ein, so ist das Streulicht ebenfalls moduliert. Bei vorgegebener Abklingkonstante des untersuchten Übergangs ist die Modulation des Streulichts in berechenbarer Weise gegenüber der des eingestrahnten Lichtes verzögert und in ihrer Form verändert. Die Messung der Form und der zeitlichen Verzögerung der Streulichtimpulse gibt also Aufschluß über die gesuchte Abklingkonstante.

Die Meßanordnung zeigt Abb. 1. Als Lichtquelle dient eine Glimmentladung in der Eisenhohlkathode (2). Zwischen Lichtquelle und Eisendampfstrahl (4) wird das Licht mit Hilfe der zwischen zwei NICOLSchen Prismen angeordneten KERR-Zelle (3) moduliert. Die Modulationsfrequenz ist 1 MHz. Mit dem auch im UV durchsichtigen o-Dichlorbenzol als KERR-Flüssigkeit läßt sich bei 8 mm Plattenabstand und 50 mm Plattenlänge der KERR-Zelle 100-proz. Modulation erreichen, wenn an die Zelle eine Wechselspannung von 15 kV und zusätzlich eine Gleichspannung von dem gleichen Betrag angelegt wird. Aus dem vom Eisendampfstrahl gestreuten Licht trennt ein Quarzspektrograph (5) die zu untersuchende Linie 3720 Å heraus. Zum Nachweis des Resonanzlichtes dient ein Photomultiplier EMI 5311 (10). Die Anode dieses Photomultipliers wird über einen Impuls-generator (9) mit der Frequenz des die KERR-Zelle erregenden Senders (7) getastet, so daß der Photomultiplier immer nur während dieser Hochfrequenzimpulse für das ankommende Licht empfindlich ist. Der Impuls-generator wird vom Sender über eine veränderliche Laufzeitstrecke (8) gesteuert, die es gestattet, die abgegebenen Impulse in 32 Stufen um ins-

¹ R. B. KING, Astrophys. J. **95**, 78 [1941].

² H. KOPFERMANN u. G. WESSEL, Z. Phys. **130**, 100 [1951].



gesamt 360° gegenüber der Phase der steuernden Hochfrequenzspannung zu verschieben. Der Multiplierstrom wird nach entsprechender Verstärkung in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung zwischen KERR-Spannung und Abtastimpuls gemessen. Um den z. B. vom Glühlicht des Atomstrahlrofens und vom Eigenleuchten des Eisendampfstrahls herrührenden Stör- untergrund klein zu halten, wird die Lichtquelle periodisch mit Hilfe einer rotierenden Sektorscheibe (1) abgedeckt und nur der Wechselstromanteil des Photomultiplierstroms nach Gleichrichtung mit einem phasenempfindlichen, durch die Unterbrecherfrequenz (27 Hz) gesteuerten Gleichrichter (11) gemessen.

Zur Messung wird zunächst über einen Spiegel das von der KERR-Zelle modulierte Licht direkt auf den Spektrographen gegeben und der Strom des Photomultipliers als Funktion der Phasenlage der Abtastimpulse gemessen. Hierbei ergibt sich eine Kurve, die ihr Maximum erreicht, wenn maximale Empfindlichkeit des Photomultipliers und maximale Lichtintensität zeitlich zusammenfallen. Wird in gleicher Weise das Resonanzlicht gemessen, so erhält man eine Kurve etwas anderer Form, die in der Lage des Maximums gegenüber der ersten verschoben ist. Die Form der von der KERR-Zelle durchgelassenen Lichtimpulse ist berechenbar ebenso wie die Modulationsform des vom Eisen gestreuten Lichtes, wenn eine bestimmte Abklingkonstante zugrundegelegt wird. Die „Verstärkungsfunktion“ des Multipliers, d. h. der Strom am Ausgang des Multipliers als Funktion der Zeit bei konstanter eingestrahelter Lichtleistung, muß experimentell ermittelt werden. Sie ist gegeben durch die Form der Abtastimpulse an der Anode und dem Zusammenhang zwischen Verstärkung und Spannung an der letzten Stufe des Multipliers. Durch Faltung der am Multiplier ankommenden Lichtimpulse errechneter Impulsform mit der gemessenen „Verstärkungsfunktion“ des Multipliers kann man zu jeder Phasenverschiebung zwischen KERR-Spannung und Abtastimpuls den mittleren Multiplierstrom berechnen.

Abb. 2 zeigt eine Zusammenstellung der Meßergebnisse. Nach dem oben angegebenen Verfahren wurden die Ströme für gestreutes Licht bei $A=1,7 \cdot 10^7$ und $A=5,9 \cdot 10^6$ sowie für ungestreutes Licht in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung gerechnet. Die Meßpunkte stimmen mit der von KOPFERMANN und WESSEL

angegebenen Abklingkonstante von $1,7 \cdot 10^7$ gut überein, während der von KING angegebene Wert ($5 \cdot 10^6/\text{sec}$) noch schlechtere Übereinstimmung ergeben würde als der hier gerechnete von $5,9 \cdot 10^6$. Der sich aus unseren Messungen ergebende Wert der Oszillatorenstärke ist — unter Berücksichtigung einer hier nicht zu erläuternden Korrektur — $f=0,046 \pm 30\%$ entsprechend $A=1,8 \cdot 10^7/\text{sec}$. — Eine ausführliche Darstellung erscheint in Kürze.

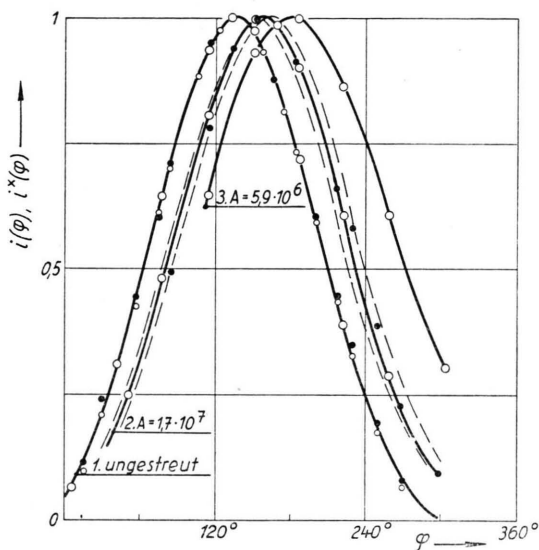


Abb. 2. Kurve 1, 2, 3: ○ gerechnete Werte; Kurve 1: ○ Meßwerte für ungestreutes Licht vor Messung des Resonanzlichts, ● Meßwerte für ungestreutes Licht nach Messung des Resonanzlichts; Kurve 2: ● Meßwerte. Die gestrichelten Kurven sind zur Abschätzung des Fehlers für die A -Werte $1,7 \cdot 10^7 + 30\%$ und -30% gerechnet.

Wir danken Herrn Professor PAUL, der uns auf das Problem der Oszillatorenstärke des Eisens aufmerksam gemacht hat, für die Förderung, die er dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

Der Anteil der freien Defektelektronen an der Ultrarotabsorption in Germanium

Von R. KESSLER

II. Physikalisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 11 a, 763—765 [1956]; eingegangen am 2. August 1956)

Die bisherige Berechnung der Ultrarotabsorption freier Löcher in Germanium aus den elektrischen Eigenschaften

geschah unter der Annahme von nur einer Sorte Löchern mit einer effektiven Masse. Demgegenüber ergab sich experimentell eine um den Faktor 2000 zu hohe Löcherabsorption im p-Typ-Fremdleitungsbereich und eine um den Faktor 2300 zu hohe Absorption im Eigenleitungsbereich¹, wenn man für alle Träger die Masse freier Elektronen ansetzt. Im folgenden wird sich zeigen, daß man diese experimentell bestimmten Faktoren deuten kann, wenn man die Konsequenzen aus der jetzt bekannten Valenzbandstruktur zieht, nicht nur hinsichtlich der

¹ J. JAUMANN u. R. KESSLER, Z. Naturforsch. 11 a, 387 [1956]. — Die vorliegende Betrachtung schließt sich an diese Arbeit an. Der Kürze halber sei es gestattet, auf die dortigen Ausführungen und Literaturangaben zu verweisen.