

deren eindeutige Trennung jedoch Messungen an weiteren Proteinen voraussetzt.

Beispielsweise führt die Anpassung mit einer Log-Gauß-Sprungzeitverteilung^{5, 10} näherungsweise zu den in Tab. 1 angegebenen mittleren τ -Werten. Die aus dielektrischen Dämpfungsmessungen⁴ bekannten Sprungzeiten sind allesamt länger und zeigen zudem nicht so große τ_1/τ_2 -Verhältnisse (etwa 30 bis 50). Das Ausbleiben schnellerer Sprungzeiten im Falle der dielektrischen Relaxation führen wir darauf zurück, daß bei elektrischen, auf das Gesamtmolekül bezogenen Dipolumlagerungen in einem hydratisierten Protein Bewegungen von Teilbereichen weniger gut differenzierbar

sind als in magnetischen Spinsystemen: In großen Molekülen wie den Biopolymeren muß nicht jede Relativbewegung zweier Protonen, die magnetisch relaxierend wirkt, gleichzeitig das elektrische Dipolmoment ändern. Die beobachtete Verkürzung der Sprungzeiten mit steigender Temperatur bzw. abnehmender Proteinkonzentration ist im Rahmen eines Arrhenius-Gesetzes verständlich.

Allen unseren Kollegen, insbesondere den Herren G. PREISING und G. HELD, danken wir für nützliche Ratschläge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Sach- und Personalmittel.

Die Dampfdruckkurve von In_2S_3

G. BOLLMANN und H. NELKOWSKI

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 301–302 [1970]; eingeg. am 27. Dezember 1969)

The temperature dependence of the In_2S_3 vapour pressure was investigated by means of the effusion method using radioactive In-116. In the range from 900–1200 K the pressure is given by $\log p = -1.118 \cdot 10^4/T + 9.23$.

Die Kenntnis der Dampfdruckkurven wird u. a. in der Festkörperphysik für Untersuchungen der Diffusion aus der Gasphase benötigt. Derartige Daten sind jedoch für viele der zur Dotierung von Halbleitern und Leuchtstoffen wichtigen Verbindungen nicht bekannt. Für die Untersuchung der Diffusion von In in ZnS ¹ wurde deshalb mittels der Effusionsmethode² die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von In_2S_3 bestimmt. Das dafür benutzte radiochemische Verfahren erwies sich als leicht durchführbar und lieferte sehr reproduzierbare Werte, deshalb sei es hier mitgeteilt.

Bekanntlich ist die Effusionsrate $G = \Delta m/a \cdot t$, d. h. die Masse Δm , die in der Zeit t durch eine Öffnung vom Querschnitt a ins Vakuum transportiert wird, dem Dampfdruck p proportional, solange die freie Weglänge groß ist gegen den Lochdurchmesser (Knudsen-Bedingung):

$$p = G(2\pi RT/M)^{1/2} \kappa. \quad (1)$$

Dabei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht und κ ein Formfaktor. Für Lochblenden hängt κ nur vom Verhältnis des Lochdurchmessers zur Wandstärke der Blende ab, für diesen Fall wurde κ von KENNARD³ berechnet.

Abbildung 1 zeigt das Meßgefäß. Ein ca. 15 cm langes Quarzrohr von 8 mm Innendurchmesser ist in den Verdampfungsraum (links) und den Kondensationsraum (rechts) unterteilt. Das wurde dadurch erreicht, daß ein Quarzrohr einseitig zu einer Kapillare ausgezogen und diese so abgetrennt wurde, daß eine Öffnung

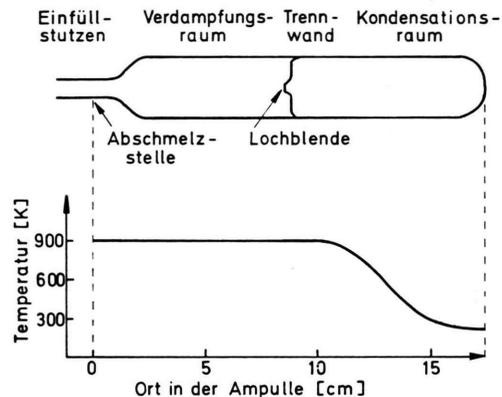


Abb. 1. Schematische Darstellung des Meßgefäßes und des Temperaturverlaufs.

von ca. 0,05 mm ϕ entstand. Durch Stauchen dieses Endstückes und Anschmelzen eines zweiten Rohres, an dessen anderem Ende sich der Einfüllstutzen befindet, wurde die endgültige Form hergestellt. Nach dem Einfüllen der zu untersuchenden Substanz und sorgfältigem Evakuieren unter gründlichem Ausheizen wird das Versuchsgefäß abgeschmolzen.

In der Abbildung ist auch die Temperaturverteilung während der Effusionsmessung skizziert. Der Verdampfungsraum befindet sich auf der Temperatur, für welche der Dampfdruck bestimmt werden soll. Die Temperatur des äußeren Endes des Kondensationsraumes wird dabei so niedrig gehalten, daß eine Rückdiffusion in den Verdampfungsraum vernachlässigt werden kann.

Für die Untersuchung wurde In_2S_3 benutzt, welches durch Neutronenbestrahlung aktiviert worden war. (Aktives Isotop: In-116, Halbwertszeit 54,2 min.) Dadurch konnte die Bestimmung der transportierten Masse auf eine Aktivitätsmessung zurückgeführt werden. Die Nachweisgrenze von ca. 10^{-12} g In_2S_3 war dabei durch den Neutronenfluß des für die Aktivierung benutzten

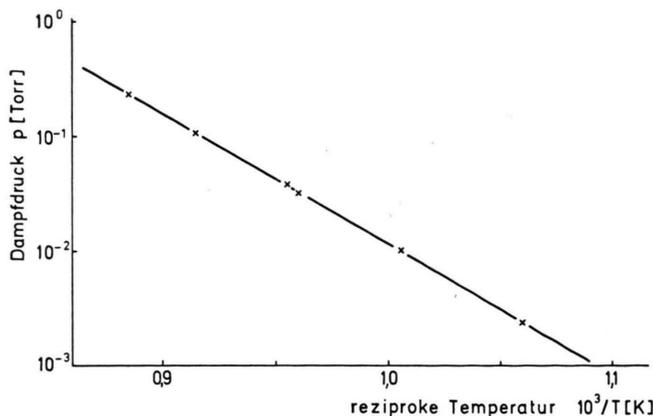
² R. SPEISER u. H. L. JOHNSTON, Trans. A.I.M. 42, 283 [1950].

³ E. H. KENNARD, Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill, New York 1938.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. NELKOWSKI, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ H. NELKOWSKI u. G. BOLLMANN, Z. Naturforsch. 24 a, 1302 [1969].



Abb. 2. Dampfdruckkurve des In_2S_3 .

Reaktors des Hahn-Meitner-Instituts Berlin-Wannsee begrenzt. Nach beendeter Aktivitätsmessung wurde das In_2S_3 durch Einstellung eines geeigneten Temperaturverlaufs für die nächste Messung jeweils wieder in den Verdampfungsraum zurücktransportiert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 2 dargestellt. Aus der Steigung der Geraden und dem Ordinatenwert für $1/T \rightarrow 0$ extrapoliert ergibt sich folgender Verlauf für die Dampfdruckkurve:

$$\log p = -1,118 \cdot 10^4/T + 9,23 \quad (2)$$

(p in Torr, T in K).

Während die Temperaturbestimmung auf 1% genau war, können die berechneten Dampfdruckwerte mit einem systematischen Fehler von 10–15% behaftet sein, da die Öffnung in der Trennwand kegelförmig war und nicht die Zylinderform hatte, welche bei der Berechnung von α vorausgesetzt worden war³.

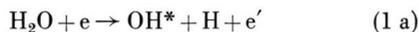
Spektroskopischer Nachweis zweier CH- und C₂-Gruppen unterschiedlicher Rotationsverteilung

H. MEINEL

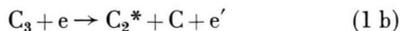
DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe,
Abteilung Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **25 a**, 302–304 [1970]; eingeg. am 18. Dezember 1969)

Die in Verbrennungsprozessen und Entladungen häufig auftretenden kurzlebigen Radikale wie OH, CH, C₂ zeigen in vielen Fällen bezüglich der Rotation Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung und sind daher als Temperaturindikatoren nicht zuverlässig^{1, 2}. In einer früheren Arbeit^{3, 4} konnte nun gezeigt werden, daß die anomale Rotationsbesetzung von OH und C₂ in Niederdruckplasmen durch eine Überlagerung aus zwei Boltzmann-Verteilungen auf Grund unterschiedlicher Bildungsmechanismen erklärt werden kann. Es wurden die Begriffe von heißen (Anregungstemperatur T_{exc}) und kalten (Gastemperatur T_g) Molekülgruppen eingeführt. So kann die heiße Gruppe durch Spaltung eines mehratomigen Elternmoleküls entstehen:

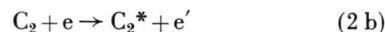
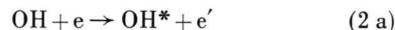


(mit Wasserdampf als Verunreinigung in einer Entladung)



(infolge C₃-Verdampfung aus der heißen Graphitelektrode eines Bogens).

Die kalte Gruppe dagegen resultiert aus bloßer Anregung der bereits im Grundzustand vorhandenen Radikale



Das CH-Radikal

Für den CH($A^2\Delta, v'=0$)-Zustand kann in einer Hohlkathodenentladung⁴ auf analoge Weise eine Deutung der „Anomalie“ in der Rotationsbesetzung gegeben werden. Für die Intensität I einer emittierten Spektrallinie aus optisch dünner Schicht gilt – falls Boltzmann-Verteilung vorliegt –

$$I \sim n \nu^4 \frac{P_{N'N''}}{Q_{\text{rot}}} \exp\{-E_{\text{rot}}(N')/k T_{\text{rot}}\}, \quad (3)$$

worin n die Teilchenzahl, ν die Wellenzahl, P die Übergangswahrscheinlichkeit, Q die Zustandssumme und E die Rotationsenergie darstellt. In der halblogarithmischen Auftragung nach Abb. 1 weisen dann die Abweichungen von einer Boltzmann-Geraden (Steigung $1/T_{\text{rot}}$) auf Störungen in der Boltzmann-Besetzung hin.

Die Aufnahmen wurden an einem Jarrell-Ash 5m-Ebert-Spektrograph in II. Ordnung (Dispersion 0,6 Å/mm, praktisches Auflösungsvermögen $\sim 250\,000$) durchgeführt. Damit konnten die aufgelösten R_1 -Spin-komponenten zwischen $N'=5$ und 22 des $A^2\Delta-X^2\Pi$ -Systems ausgewertet werden. Nachdem die Zustände $^2\Pi$ und $^2\Delta$ zwischen dem Hundischen Kopplungsfall a

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. MEINEL, DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38.

¹ G. NDAALIO u. J. M. DECKERS, Canad. J. Phys. **45**, 2441 [1967].

² R. BLEEKRODE u. W. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **43**, 3680 [1965].

³ H. MEINEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 977 [1967].

⁴ H. MEINEL u. L. KRAUSS, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **9**, 443 [1969].

⁵ N. H. KIESS u. H. P. BROIDA, Astrophys. J. **123**, 166 [1956].

⁶ CH. E. MOORE u. H. P. BROIDA, J. Res. Nat. Bur. Stand. **63 A**, 19 [1959].