

F. KIRCHNER, Köln: *Ionisation und Desorption im elektrischen Feld.*

Die Experimente von Haefer und E. W. Mueller¹⁾ über die Elektronenemission im elektrischen Feld aus reinen Metallspitzen haben die Fowler-Nordheimsche Theorie, bei der der Potentialverlauf als durch die elektrische Bildkraft modifiziert angenommen wird, bestätigt. Die Verhältnisse bei Vorhandensein dünner Fremdschichten auf dem Metall sind dagegen noch weitgehend ungeklärt, da hier neben der physikalischen Adsorption, die im wesentlichen nur die Emission herabsetzt, die Chemisorption die Elektronenaustrittsintensitäten in charakteristischer Weise verändert. Es werden für diesen Fall eigene Untersuchungen mitgeteilt über Emission unter Einwirkung eines Gegenfeldes, das positive Ladungen, die durch einen Vorionisationsprozeß gebildet sein müssen, abreißt. Diese Ergebnisse und ältere Messungen von Mueller werden in einfacher Weise gedeutet, indem angenommen wird, daß das Ion abgerissen wird, sobald die Kraft des elektrischen Feldes eF größer wird als die Bildkraft $e^2/4r_0^2$ (e = elektr. Elementarquantum, F = elektr. Feldstärke, r_0 = Ionenradius). Es ergibt sich quantitative Übereinstimmung zwischen den so aus Experimenten von Mueller berechneten r_0 -Werten von Barium und dem aus Gitterdaten erhaltenen Wert. Aus der Temperaturbewegung des Ions erklärt sich, daß die Abreißfeldstärke mit wachsender Temperatur kleiner wird. Je dichter besetzt ferner die Metallnetzebene ist, auf der das Ion aufliegt, desto schwächer sind die anziehenden Kräfte des Metalls und damit die Abreißfeldstärke.

F. KERKHOF, Freiburg i. Br.: *Untersuchung schnellverlaufender Bruchvorgänge mit Hilfe von Ultraschall.*

Neben hochfrequenzkinematographischen Verfahren, wie sie schon von Schardin angewandt wurden, können bei der Untersuchung von Bruchvorgängen auch periodische mechanische Vorgänge benutzt werden, um Rückschlüsse auf den Bruchverlauf zu ziehen. Es wurden Bruchvorgänge in Silicatgläsern und Quarz untersucht und wegen der hohen Bruchgeschwindigkeit in diesen Stoffen 5 MHz-Ultraschall schräg in die Bruchfront eingestrahlt. Die Ultraschallwellen modulieren dabei den laufenden Bruch und aus der interferenzmikroskopischen Untersuchung der Ultraschall-Bruchlinien lassen sich Aussagen über die Größe der Bruchgeschwindigkeit in den einzelnen Bereichen treffen. Es wurden Anfangsbruchgeschwindigkeiten von 200 bis 500 m/sec, eine Zunahme der Bruchgeschwindigkeit bis auf 1500 m/sec und eine Verringerung gegen Ende des Bruchvorgangs festgestellt. Es wurde ferner der Nachweis von Geschwindigkeitssprüngen an Bruchstellen erbracht und Lanzettbrüche als Folge mehrachsiger Spannungen untersucht. Die Mindestspannung, die noch die schon aus früheren Untersuchungen bekannte Maximalgeschwindigkeit von 1550 m/sec erzeugt, wurde zu 140 kg/cm² gemessen. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber hochfrequenzkinematographischen Verfahren liegt darin, daß der Bruchvorgang zweidimensional moduliert wird und auch die Entwicklung bei nicht maximaler Bruchgeschwindigkeit untersucht werden kann.

H. KÄUFER, Leverkusen: *Die Detonationsgeschwindigkeit gewöhnlicher Sprengstoffe in definierten Kunststoffrohrschlüssen.*

Es wird berichtet über Detonationsversuche mit verschiedenen Sprengstoffen in Polyvinylchlorid-Rohren von konstantem mittlerem Polymerisationsgrad, die einige 1/10 % Farbstoff enthielten. Der als Funktion des Rohrdurchmessers d in einer Ölprelle bestimmte Berstdruck nimmt stark ab mit wachsendem Durchmesser, was mit festigkeitstheoretischen Überlegungen übereinstimmt. Die Detonationsgeschwindigkeit, gemessen von Nitropentaerythrit, Dynamit I und Ammonit, verläuft proportional $1/d$ und die Neigung dieser Geraden gibt ein Maß für die Reaktionszonlänge im Rohr. Die Detonationsgeschwindigkeit ist umso größer, je stärker der Rohreinfluß und je länger das Rohr standhält. Die Extrapolation auf $d = \infty$ gestattet die Diskussion des Detonationsablaufes bei nicht eingeschlossenem Sprengstoff. Ferner wird die Zerreißfestigkeit von Polyvinylchlorid in Abhängigkeit von der Zeit der Beanspruchung gemessen. Sie sinkt nach einem Jahr Beanspruchung bis auf 100 kg/cm² ab, nimmt zu bei kürzerer Beanspruchung von etwa 10^{-3} sec bis 700 kg/cm², und bei noch kürzerer Beanspruchung fällt sie wieder bis auf 150 kg/cm² bei 10^{-4} sec. Photographien des zerstörten Rohres zeigen, daß bei einer Detonationszeit von 10^{-3} sec das untere Ende der plastischen Verformung liegt, während bei einer Detonation in 10^{-4} sec das Rohr wie ein völlig starrer Körper aufreißt.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 127 [1951]; 64, 139 [1952].

H. GLUBRECHT, Hannover: *Über dielektrische Veränderungen organischer Stoffe durch Röntgenstrahlen.*

Man hat bisher wenig physikalische Kenntnisse von der Wirkung von Röntgenstrahlen auf organische Stoffe. Ionen sind in wäßrigen Lösungen organischer Stoffe bisher vergeblich nachzuweisen versucht worden; es bilden sich Radikale. In organischen Festkörpern bewirken die Röntgenstrahlen eine Veränderung der Molekeln durch Isomerisierung und Aufspaltung; hierdurch verändert sich die Dielektrizitätskonstante. Es wurden organische feste Stoffe als Dielektrikum in den Kondensator eines Schwingkreises gebracht, Röntgenstrahlung ausgesetzt und die Änderung der Schwingungsfrequenz des Kreises durch Vergleich mit einer Normalfrequenz beobachtet. Die Anordnung gestattete die Beobachtung von Änderungen der Dielektrizitätskonstante bis 10^{-4} . In einigen hundert Messungen wurde stets eine genaue Proportionalität der Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante mit der zugestrahlten Röntgendosis gefunden. So wurde eine Isomerisierung von p-Dichlorbenzol, das kein elektrisches Dipolmoment hat, in o- und m-Dichlorbenzol, die ein Dipolmoment aufweisen, beobachtet. Die aufgenommene Röntgenenergie wird jedesmal quantitativ für Isomerisierung, also für rein strukturelle Änderungen, verbraucht. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen ist die Änderung von Dipolmoment und Polarisierbarkeit zu trennen.

E. KAPPLER und L. REIMER, Münster: *Röntgenoptisch beobachtete Strukturen in rekristallisiertem Aluminium.*

Als Beitrag zur Kenntnis des Realbaus der Kristalle wird über röntgenoptische Untersuchungen an rekristallisiertem Aluminium nach einem Verfahren von Guinier berichtet. Dabei wird aus polychromatischer Röntgenstrahlung von jedem Kristallit eine bestimmte Wellenlänge reflektiert, so daß die einzelnen Kristallite im polykristallinen Haufwerk abgebildet werden. Durch Abstandsvergrößerung zwischen Probe und Film wurde eine höhere Auflösung erzielt. An Hand von Aufnahmen wird die Beendigung der Rekristallisation im Sinne von Korngrenzenwanderung bei 475 °C nachgewiesen und der Einfluß von höheren Temperaturniveaus auf die Struktur mitgeteilt. Hier treten noch bei 600 °C Änderungen in der Äderung des Polykristalls auf. Vermutlich handelt es sich bei diesen Änderungen um die von Lacombe lichtoptisch nach Anwendung eines speziellen Verfahrens beobachteten „subgrains“. Der Einfluß plastischer Verformung zeigt zunächst die Ausbildung von Gleitlamellen und bei weiterer Verformung Laue-Asterismus, so daß eine eindeutige Zuordnung zwischen Probe und Bild nicht mehr möglich ist. Bei einem geritzten Al-Kristall zeigten sich nicht gedutete Unterschiede in Breite und Intensitätsverteilung im licht- und röntgenoptischen Bild. Die gesamten Erscheinungen waren bei Proben von 99,99 % Reinheit und solchen mit 0,6 % Mg-Zusatz die gleichen; die Untersuchungen sollen an Aluminium von höherem Reinheitsgrad fortgesetzt werden.

J. APPEL und G. LAUTZ, Braunschweig: *Über die optischen Eigenschaften des Silbertellurids β -Ag₂Te.*

Da die Phasenumwandlung bei 150 °C Messungen bei höheren Temperaturen am β -Ag₂Te nicht gestattet, kann der Bandabstand der Tieftemperaturphase nicht aus der Leitfähigkeits-Temperaturabhängigkeit bestimmt werden, so daß man hier optische Bestimmungsmethoden anwenden muß. Zu diesem Zweck wurde aus Transmissions- und Reflexionsmessungen die ultrarote Absorptionskante dieser Verbindung bei Zimmertemperatur an Aufdampfschichten bestimmt. Die Diokenbestimmung wurde durch Wägung unter Verwendung des Dichtewertes des kompakten Materials vorgenommen, da dieser durch Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigt wurde und zudem durch elektrische Methoden nachgewiesen wurde, daß die Schichten stöchiometrisch zusammengesetzt, nicht porös und von kleinem Fehlordnungsgrad sind. Die optischen Konstanten n und k wurden aus den exakten Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen berechnet; die Dispersion des Brechungsindex im Bereich der Absorptionskante ist sehr hoch, was durch die Verschiedenheit der Polarisierbarkeit im atomaren und ionogenen Zustand erklärt wird. Der asymptotische Wert des Brechungsindex ist $n_0 = 3,4$, aus dem Absorptionsspektrum wird der Bandabstand zu 0,67 eV ermittelt. Schließlich wird noch der Einfluß einer Wärmebehandlung auf die Absorption diskutiert; das wesentliche Merkmal ist dabei die Erhöhung der Steilheit der Absorptionskante.

J. APPEL und E. JUSTI, Braunschweig: *Über die elektrischen Eigenschaften des Silbertellurids Ag_2Te .*

Das dimorphe Ag_2Te hat seinen Umwandlungspunkt bei 150 °C. Es werden Ergebnisse von elektrischen Untersuchungen wie Leitfähigkeit, Hall-Effekt und magnetische Widerstandsänderung mitgeteilt. Die Leitfähigkeit der Tieftemperatur- oder β -Phase ist mit 1000 bis 1200 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auffallend hoch, die Ursachen hierfür sind die hohen Beweglichkeiten von 5000 $\text{cm}^2/\text{V sec}$ und die Größe der Ladungsträgerkonzentration von 1 bis $1,5 \cdot 10^{18}$. Die Änderungen durch Ag- oder Te-Überschuß wie die T-Abhängigkeit der Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen und die großen transversalen Widerstandsänderungen (40 % bei 24000 Gauß und 20 °C) lassen sich nur durch kovalent-metallische Bindung erklären. Diese Annahme wird durch die elektrischen Eigenschaften von Ge- und Sn-gedopten Proben bestätigt. Die α - oder Hochtemperaturphase dagegen weist typische Eigenschaften eines polaren Halbleiters auf. So nimmt oberhalb 150 °C die Elektronenbeweglichkeit exponentiell mit einer Aktivierungsenergie von 0,15 bis 0,2 eV zu, während die Beweglichkeit mit $1230/T$ exponentiell abnimmt. Durch Vergleich mit der Theorie von Howarth und Sondheimer erhält man für die scheinbare Masse der Elektronen $m^* = 0,36 m_0$. Bei Te-Zusatz tritt zur elektronischen Leitfähigkeit ein dem Zusatz proportionaler Ionenanteil hinzu, es tritt eine ausgeprägte Aktivierungsenergie von 0,98 eV auf, die als Aktivierungsenergie von Elektronen gedeutet werden darf, die von überschüssigen Te-Atomen eingefangen sind und bei hohen Temperaturen abdissoziieren.

G. HARBEKE und G. LAUTZ, Braunschweig: *Optische Untersuchungen über die Halbleitereigenschaften von As- und Zn_3As_2 -Schichten.*

Die untersuchten Schichten wurden im Hochvakuum von 10^{-7} Torr aufgedampft, wobei wegen des hohen Arsen-Dampfdrucks beim Zn_3As_2 Zink und Arsen entweder sukzessive oder gleichzeitig aus zwei Wendeln aufgedampft wurden. Durch Röntgenstrukturuntersuchungen wird beim Zn_3As_2 Übereinstimmung mit von v. Stackelberg und Paulus an sublimierten Einkristallen gemessenen Gitterdaten nachgewiesen. Beim As zeigt sich, daß bei kleinen Aufdampfgeschwindigkeiten eine amorphe Modifikation auftritt, bei hohen Aufdampfgeschwindigkeiten die rhomboedrische Kristallform mit den gleichen Gitterkonstanten wie beim kompakten Material. Im natürlichen, monochromatischen Licht von 0,5 bis 3 μ Wellenlänge wurden Reflexions- und Transmissionskoeffizienten gemessen. Die Interferenzextrema von Transmission und Reflexion gestatten in einfacher Weise die Berechnung des Brechungsindex n ; für den asymptotischen Wert n_0 wurde beim rhomboedrischen As 5,07, beim Zn_3As_2 3,9 gefunden. Aus den vollständigen Formeln der elektromagnetischen Lichttheorie werden Absorptionsindex k und daraus die Absorptionskonstante K berechnet. In Analogie zu den gesicherten Werten des Bandabstands bei Ge und Si wird aus dem Verlauf von K in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Mittel beim As 1,07 eV, beim Zn_3As_2 0,51 eV für die Aktivierungsenergie gefunden; bei Arsen-Schichten unter 200 $m\mu$ Dicke treten höhere Aktivierungsenergien auf. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit Messungen von Moss und anderen Autoren, speziell im Hinblick auf die Polymorphie des Arsens, diskutiert.

H. FAY, Göttingen: *Über die schweren Kerne in der primären kosmischen Strahlung.*

Die in der primären kosmischen Strahlung vorkommenden Kerne sind zu 1 % schwerer als He, und zwar finden sich zwischen He und Fe die Kerne sämtlicher Elemente. Über die Häufigkeit von Li-, Be- und B-Kernen, die identifiziert werden aus der δ -Strahldichte und dem mittleren Streuwinkel der Spur in der photographischen Schicht, existieren abweichende Angaben in der Literatur, die ihren Grund darin haben, daß einmal die Li-Spur nur wenig ionisiert und daher leicht übersehen wird und zum anderen die schweren Kerne während der Exposition der photographischen Platte Zusammenstöße mit Kernen der Luft erleiden. In die photographische Schicht einfallende Fe-Kerne werden an Emulsionskernen völlig aufgespalten, wobei Li, Be und B häufig als Bruchstücke auftreten. Extrapolation zum Gipfel der Atmosphäre gibt unter Berücksichtigung der nur wenig bekannten Häufigkeit für die Aufspaltung eines einzelnen Kernes, für die bei den einzelnen Autoren unterschiedliche Werte angenommen werden, ein Verhältnis der Li-, Be-, B-Kerne zu den O-, N-, C-, F-Kernen zwischen 0,2 und 1,2. Dieses Verhältnis steht in direktem Zusammenhang mit der gesamten von der primären kosmischen Strahlung

durchmessenen interstellaren Materie und entspricht in diesem Falle einer Menge von 1 bis 10 g auf einen Querschnitt von 1 cm^2 bezogen. Das aus direkter Energiebestimmung in den photographischen Schichten gewonnene Energiespektrum stimmt mit dem von anderen Autoren gefundenen überein.

E. JENCKEL, Aachen: *Über das unscharfe Schmelzen hochpolymerer Stoffe unter hohem Druck.*

Der Schmelzbereich hochpolymerer Stoffe wird verbreitert, wenn das Schmelzen unter hohen Drucken bis etwa 2000 kg/cm^2 vorgenommen wird. An Polyestern mittlerer Kettenlänge (Molekulargewicht 1000 und 1700) gewinnt man den Eindruck, daß bei einem verhältnismäßig kurzkettingen Polyester bei gewöhnlichem Druck ein scharfes Schmelzen, bei erhöhtem Druck ein unscharfes Schmelzen auftritt. Das unscharfe Schmelzen der Hochpolymeren läßt sich in Anlehnung an die einphasigen Umwandlungen der Kristalle als einphasiges Schmelzen auffassen. [VB 677]

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig

am 9. Mai 1955

H. FORESTIER, Straßburg: *Der Einfluß adsorbierter Gase auf die Stabilität des Oberflächen-Kristallgitters fester Körper.*

In einer Reihe von Experimenten wurde die Reaktionsfähigkeit von festen Substanzen bei relativ niedrigen Temperaturen untersucht. Dabei ergaben sich erheblich größere Reaktionsgeschwindigkeiten als vermutet. Sobald die entstandene Verbindung die reagierenden Atome abzuschirmen vermag, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Wert Null. Dieser Reaktionstyp, der eng an der Oberfläche des festen Körpers lokalisiert ist, legt den Gedanken an einen Einfluß adsorbierter Gase nahe. Deshalb wurde der Einfluß folgender Gase untersucht: H_2O , CO_2 , O_2 , N_2 , Ar, Ne, He. Die chemische Trägheit der Edelgase ließ darauf schließen, daß die beobachtete Wirkung auf die rein physikalische Adsorption zurückzuführen ist.

Die ersten Experimente wurden mit Oxydmischungen angestellt, die zu ferromagnetischen, zur Klasse der „Ferrite“ gehörenden Körpern führten. Die Versuche ergaben: Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine steigende Funktion der Siedetemperatur des angewandten Gases, also der Menge des adsorbierten Gases. Es wurde daher vermutet, daß durch die Gegenwart von adsorbierten Gasen die Bindungskräfte zwischen den Atomen des Oberflächen-Kristallgitters gelockert werden. Als Folgerung ergab sich, daß sich der Temperaturpunkt bei welchem eine Gitterstrukturänderung eintritt, verschiebt. Man fand: Die Umwandlungs- oder Schmelztemperatur der verschiedenen Substanzen ändert sich mit dem jeweils adsorbierten Gas. Für ein und dieselbe Substanz ist die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur eine abnehmende Funktion der Siedetemperatur des betr. Gases, also der adsorbierten Gasmenge. Die Effekte sind um so größer, je kleiner der energetische Unterschied zwischen den beiden Kristallarten (Ordnungszuständen) ist.

Untersuchungen über den Alterungsvorgang von Niederschlägen metallischer Mischkristalle, sowie über das Entglasen von glasartigen Stoffen haben zu ähnlichen Schlüssen geführt. Die Änderung der Atombeweglichkeit innerhalb der Oberfläche des festen Körpers durch adsorbierte Gase ist durch Adhäsionsuntersuchungen an metallischen Pulvern nachgeprüft worden.

Die Änderung der Gitterfestigkeit — hervorgerufen durch eine Lockerung der zwischenatomaren Bindungskräfte — ließ sich gut durch Zerreißfestigkeitsmessungen an dünnen metallischen Drähten sichtbar machen: Die Zerreißfestigkeit der Drähte ändert sich je nach der Art des adsorbierten Gases. Für ein und dasselbe Metall ist die Abnahme der Zerreißfestigkeit eine regelmäßige, abnehmende Funktion der Siedetemperatur des Gases, welches die Drahtprobe umgibt.

Es handelt sich um einen realen Effekt, der durch Gas hervorgerufen wird, das an der Oberfläche adsorbiert ist. Das Kristallgitter wird gestört; die Bindungskräfte im Gitter werden kleiner; die Atombeweglichkeit wird größer. Die Gegenwart eines adsorbierten Gases führt also zu einer Änderung der Festigkeit des Oberflächen-Kristallgitters.

Die wichtigsten Faktoren der Reaktionen zwischen Festkörpern (soweit sie vom Schmelzpunkt entfernt stattfinden) hängen nicht nur von den Anomalien des Oberflächengitters, sondern auch von einem besonderen, auf die Gasadsorption zurückzuführenden Effekt ab. [VB 683]