

Das dimorphe Ag_2Te hat seinen Umwandlungspunkt bei $150^{\circ}C$. 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 $20^{\circ}C$) 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 $150^{\circ}C$ 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 $m^* = 0,36 m_e$. 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 Slackelberg 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 3μ 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 $200 \mu\mu$ 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 andern 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 Strah-

lung durchmessenen interstellaren Materie und entspricht in diesem Falle einer Menge von 1 bis 10^6 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 kurzkettigen 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 reellen 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]