

voneinander zu unterscheiden. Dagegen waren die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der auf Quarzglas abgeschiedenen Proben von denen der übrigen völlig verschieden. Titanitrid auf Wolfram und Aluminiumoxyd zeigt gute elektrische Leitfähigkeit, einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, unterhalb 5,6°K Supraleitung und einen nur schwach temperaturabhängigen Paramagnetismus. Das Reflexionsvermögen im Infrarot zeigt zwischen 5 und 30 μ einen monotonen Anstieg. Das auf Quarzglas abgeschiedene Titanitrid besitzt einen um mehrere Größenordnungen höheren elektrischen Widerstand. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist in einem Bereich, dessen Größe von der Art der Probe anhängt, negativ. Bis zu Temperaturen von 1,6°K ist keine Supraleitung mehr zu beobachten. Die paramagnetische Suszeptibilität ist vor allem bei tiefen Temperaturen stark erniedrigt. Das Reflexionsvermögen im Infrarot zeigt bei etwa 20 μ ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Die analytische Untersuchung ergab, daß das halbleitende Titanitrid, im Gegensatz zu dem metallisch leitenden, geringe Mengen (Größenordnung 1%) Sauerstoff enthält, der offenbar als Ursache der beobachteten Effekte anzusehen ist. Es konnte gezeigt werden, daß der Sauerstoff nur durch Festkörper-Reaktion in das Titanitrid gelangt sein kann. Bei Titancarbid wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet.

W. NODDACK und G. ZEITLER, Bamberg: Über die Diffusion von Argon in Kalifeldspäten (vorgetr. von G. Zeitler).

Die Argon-Kalium-Altersbestimmungsmethode gestattet es, das Alter Kalium-haltiger Gesteine bzw. Mineralien zu bestimmen. Die

Argon-Abgabe einiger Feldspäte verschiedener Herkunft wurde bei verschiedenen Erhitzungszeiten und Temperaturen untersucht. Aus den Versuchen muß geschlossen werden, daß über geologische Zeiträume mit einem Argon-Verlust bis zu 10% zu rechnen ist. Altersbestimmungen, die dies nicht berücksichtigen, liefern also zu kleine Werte.

W. HERR und E. MERZ, Mainz: Neue geologische Altersbestimmung durch Neutronenaktivierung (vorgetr. von W. Herr).

Geeignete Mineralien wurden auf ihren Spurengehalt an natürlichen, radioaktiven Elementen, wie Re, Lu, Rb, untersucht. Eine spezielle Aktivierungs- und Meßtechnik erlaubt darüber hinaus die Konzentration eines oder auch mehrerer Isotope in einem Element zu bestimmen. Diese Isotopen-Häufigkeitsmessungen basieren auf der quantitativen Erfassung sowohl aller induzierten Radioaktivität, als auch der Menge des Elements.

In Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik und mehrfacher Markierung gelingt die exakte Erfassung von Spurengehalten insbes. der Elemente Re und Os bis zu 10⁻⁶%. Es wurden die Ergebnisse von 14 Altersbestimmungen nach der Re-Os-Methode mitgeteilt. Die sich aus dem Vergleich dieser Messungen mit anderen Bestimmungsmethoden ergebende Halbwertszeit des ¹⁸⁷Re wird zu $5,8 \cdot 10^{10} \leq T_{1/2, Re} \leq 7,3 \cdot 10^{10}$ a

angegeben. Da eine Halbwertszeitbestimmung auf physikalischem Wege wegen der einmalig weichen β-Strahlung ($E < 7$ keV) dieses interessanten Nuklids bisher kaum möglich erscheint, kommt dieser Eingrenzung erhöhte Bedeutung zu. [VB 794]

Physikalische Gesellschaft in Bayern

2.-3. Juni 1956 in Augsburg

Aus den Vorträgen:

H. EWALD, S. GARBE und P. NEY, München: Die Isotopenzusammensetzung von Strontium aus Meerwasser und aus Rubidium-armen Gesteinen.

Es wurde über vorbereitende Messungen zur Altersbestimmung von Sedimentgesteinen berichtet. Während die Konzentration der stabilen Strontium-Isotope ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr und ⁸⁸Sr in der Erdkruste unabhängig von geologischen Zeiten ist (etwa 270 g/t), nimmt der Gehalt des radioaktiven Strontium-Isotops ⁸⁷Sr um 1,6 g/t pro 10⁹ Jahren zu. Dieses entsteht nämlich mit einer Zerfallskonstanten von $\lambda = 1,6 \cdot 10^{-11}$ pro Jahr aus ⁸⁷Rb, welches, gemittelt über die ganze Erdkruste, zur Zeit mit 100 g/t vertreten ist.

Macht man von der Annahme Gebrauch, daß das Meerwasser über geologische Zeiten hinweg in vollkommenem Austausch mit der Erdkruste steht, so ist der Anteil des ⁸⁷Sr am Gesamtstrontium-Gehalt bei einem jüngeren Sedimentgestein ein höherer als bei einem älteren, sofern nicht durch etwa vorhandenes ⁸⁷Rb der Bildungsprozeß von ⁸⁷Sr weitergegangen ist. Ein zur Zeit t_0 gebildetes Rubidium-armes Sedimentgestein hat also das damalige Verhältnis von ⁸⁷Sr zu ⁸⁶Sr „eingefroren“ und bis heute erhalten. Das Alter läßt sich dann aus der Formel

$$t = \frac{1}{\lambda (\text{Rb})} \cdot \ln \left[1 + \frac{1 - \frac{N_0 \cdot {}^{87}\text{Sr}}{N_0 \cdot {}^{86}\text{Sr}} \cdot \frac{N_0 \cdot {}^{86}\text{Sr}}{N_0 \cdot {}^{87}\text{Sr}}}{\frac{N_0 \cdot {}^{87}\text{Rb}}{N_0 \cdot {}^{87}\text{Sr}}} \right] = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left[1 + \frac{1 - A \cdot B}{C} \right]$$

berechnen, wobei A das Häufigkeitsverhältnis vor t Jahren, B das heutige, mittlere Häufigkeitsverhältnis der Isotope ⁸⁶Sr und ⁸⁷Sr ist, wie es an Meerwasser-Strontium festgestellt werden kann. C ist das geochemisch bestimmmbare, heutige Anzahlverhältnis von ⁸⁷Rb und ⁸⁷Sr in der Erdkruste.

Bei den Verhältnissen ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr wurden entgegen den Befunden von L. F. Herzog, L. T. Aldrich u. a. keine Anzeichen von Schwankungen beobachtet. Weitere Messungen sollen nach demselben Prinzip am Kalkstein und Blei ausgeführt werden.

H. SCHOPPER, Erlangen: Kernresonanzstreuung von γ-Strahlen an ⁵¹V.

Etwa 10% der K-Einfänge von ⁵¹Cr führen zu einem angeregten Niveau des ⁵¹V bei 325 keV mit anschließender Aussendung eines γ-Quants. Dieses γ-Quant regt ein weiteres Atom an, das seinerseits wieder ein γ-Quant aussendet (Resonanzstreuung dieser Quanten). Dabei erleidet das emittierende Atom einen Rückstoß, dessen Energie von einigen eV dem ausgesandten γ-Quant fehlt. Schließlich hat es ein Energieniveau erreicht, mit dem es kein weiteres Atom mehr zur Abgabe eines γ-Quants veranlassen kann. Ersetzt man jedoch dem γ-Quant die verlorengegangene Energie durch Beschleunigung des emittierenden Atoms in gleicher Richtung, so kann es weitere Atome anregen.

Dies kann geschehen 1.) durch eine Ultrazentrifuge, 2.) durch thermische Geschwindigkeit bei Erhitzen der Quelle auf ca. 1200 °C, 3.) durch den beim K-Einfang auftretenden Neutrino-Rückstoß, wobei eine gasförmige Strahlungsquelle zu verwenden ist (Cromylchlorid), da hier die Stoßzeiten groß gegenüber der Lebensdauer sind. Aus dem Wirkungsquerschnitt für die Resonanzstreuung (Zunahme des Streuanteils 4,5 Imp/min bei insg. 86 Imp/min) läßt sich die Niveaubreite und daraus mit Hilfe der Unschärferelation die Lebensdauer bestimmen. Sie beträgt $1,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$ sec, eine Größenordnung, wie sie mit Koinzidenzschaltungen nur noch schwer zu erreichen ist.

Gleichzeitig wurde hiermit ein eindrucksvoller Beweis für die Existenz des Neutrinos gegeben.

R. ARNETH, Erlangen: Diffusion von Zink in Zinkoxyd-Kristallen.

Solche Diffusion ist auf dreierlei Art möglich: Volumendiffusion, Korngrenzendiffusion und Oberflächendiffusion. Bei Einkristallen läßt sich die Volumendiffusion getrennt messen.

Der Einkristall, bestehend aus einer 8 mm langen, 0,2 mm dicken 6-seitigen Pyramide, kann bei Voraussetzung eines anisotropen Diffusionsmechanismus als zylindersymmetrisches Diffusionsproblem angesehen werden. Nach einer bestimmten Zeit t haben wir eine gewisse Konzentration in Abhängigkeit des Zylinderadius; man kann sie sich auch als einen über den gesamten Zylinderquerschnitt gemittelten Wert \bar{C} vorstellen. Der Konzentrationszuwachs ($\bar{C} - C_a$)/ C_a läßt sich aus der Diffusionsgleichung in Abhängigkeit eines zeitabhängigen Faktors $\frac{D \cdot t}{r_o^2} - \frac{D \cdot t}{r_o^2}$ angeben, wobei D die Diffusionskonstante und r_o den Radius des Kristallzyinders darstellt. C_a ist die Sättigungskonzentration ($t = \infty$), C_a die stets abzuziehende Anfangskonzentration. Ließe sich also C experimentell bestimmen, so könnte man daraus die Diffusionskonstante berechnen.

Dies geschieht durch Absorptionsmessungen im Kristall bei verschiedenen Wellenlängen. Während der natürliche Kristall durchsichtig ist und erst im UV-Gebiet Eigenabsorption aufweist, absorbiert er, sobald Zn⁺-Ionen vorhanden sind, schon im sichtbaren Gebiet (deutliche Gelbfärbung). Die Absorptionskonstante k läßt sich experimentell in Abhängigkeit der Wellenlänge mit der Temperatur als Parameter darstellen. Zur Bestimmung der Konzentration bei verschiedener Verfärbungstemperatur gilt die Beziehung $\bar{C}/C_a = x/x_s$. So erhält man für jede Temperatur eine eigene Diffusionskonstante. Analytisch lautet die Beziehung:

$$D = D_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

wobei die Aktivierungsenergie $\epsilon = 1,7 \pm 0,3$ eV und $D_0 = 1,5 \times 10^{-2}$ cm² sec⁻¹ sind.

Untersuchungen von *Münich* mit radioaktivem Zink ergaben bei 1000 °C ein bis zwei Größenordnungen kleinere Werte. Zusätzlich zur Diffusion ins Zwischengitter findet nämlich ein Austausch der Zwischengitterionen mit Gitterionen statt, ein sehr viel langsamerer Vorgang. Der Gehalt radioaktiven Zinks steigt im Grenzfall bis zum völligen Austausch der Gitterionen mit radioaktiven Zink-Ionen. Da *Münich* die Konzentration durch Auszählen der radioaktiven Zink-Ionen bestimmte, trat diese viel langsamere Selbstdiffusion in Erscheinung.

R. POHL, Erlangen: *Leitfähigkeit von Zinkoxyd-Kristallen bei hohen Temperaturen.*

Die Bedeutung der Leitfähigkeitsmessungen liegt darin, daß man Rückschlüsse auf den Leitungsmechanismus in ZnO -Kristallen ziehen kann.

Der Kristall wurde mittels des durchfließenden Stromes auf Temperaturen zwischen 1100 und 1600 °C aufgeheizt. Die Meßmethode mittels Sonden ermöglichte das Herausgreifen eines kleinen temperaturkonstanten Bereichs und eliminierte Störungen durch Kontaktwiderstände. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit verhält sich wie bei allen Halbleitern oberhalb einer gewissen Temperatur anders als in niedrigeren Temperaturbereichen. Während die spez. Leitfähigkeit σ_0 über 1400 °C eine Materialkonstante darstellt, die im Gegensatz zu Halbleitern, eine Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs aufweist, und zwar $p^{-1/2}$, zeigt sich unterhalb 1400 °C (Störleitung, auf Grund von Störzusätzen) keine Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs. Bekannterweise wird die Leitfähigkeit von Halbleitern durch die Gleichung

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{e}{kT}}$$

dargestellt. Die Größe ϵ , welche interpretiert werden könnte als die Energie, Zn zu dissoziieren, plus der Diffusionsarbeit des Zn in den Kristall, kann aus dem Verlauf der Leitfähigkeit über 1400 °C gewonnen werden; sie beträgt 2,3 eV.

Als Leitungsmechanismus scheidet Ionenleitung aus, weil keine Zersetzung des Kristalls auftritt, obwohl eine Ladung durch den Kristall geschickt wurde, die größer ist als die Gesamtladung aller vorhandenen Ionen. Der Kristall geht unverändert aus dem Versuch hervor. – Elektronische Eigenleitung, wie sie bei Halbleitern bekannt ist, scheitert als Erklärung daran, daß die Elektronen nicht wie bei Germanium durch thermische Energie oder Lichtquanten in das Leitfähigkeitsband angehoben werden können (thermische oder optische Abtrennung würde kleinere Abtrennarbeit als 2,3 eV erfordern). Die aus der Aktivierungsenergie zu berechnende Leitfähigkeit von ZnO läge um den Faktor 1000 unter den gemessenen Werten. Weiterhin ließe sich die Abhängigkeit vom Partialdruck des Sauerstoffs nicht erklären.

Wir haben es mit einem neuen Typ der Leitfähigkeit zu tun, der sog. Eigenstörleitung. Diese ist also letztlich auf das hineindifundierte Zn, welches im Kristall bei hohen Temperaturen durch Zersetzung gebildet wird, zurückzuführen, welches seinerseits von der Zn-Konzentration im Außenraum, diese wiederum von der Temperatur und dem Partialdruck des Sauerstoffs abhängt.

A. HEISEN, München: *Über die Bildung dünner Kohleschichten in einer in Benzol-Atmosphäre brennenden Glimmentladung.*

Betreibt man in einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre eine Glimmentladung, so bilden sich an den Elektroden und Wänden des Entladungsgefäßes dünne, sog. „Kohleschichten“, die aus einem Polymerisat von Kohlenwasserstoff-Bestandteilen aufgebaut sind. Erzeugt man sie in einer Dicke bis zu 1000 Å, so lassen sie sich als Trägerfolien, Abdruckfilme oder im Ummühlungsverfahren elektronenmikroskopisch zu untersuchender Objekte verwenden.

Die an der Kathode ausgelösten Elektronen schaffen im negativen Glimmlicht, in welchem sich das Objekt befindet, durch Dissoziation und Ionisation eine hohe Ladungsdichte an geladenen und ungeladenen Kohlenwasserstoff-Bruchstücken. Es erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Schichten durch Rekombination der Kohlenwasserstoff-Bruchstücke entstehen.

Im Gegensatz hierzu wird gezeigt, daß derartige Vorgänge aber nur von untergeordneter Bedeutung sein können. Die Untersuchung der Schichtbildung auf makroskopischen Objekten zeigt nämlich, daß diese nicht wie bei mikroskopischen gleichmäßig von der Kohleschicht eingehüllt werden. Die Schichtdicke steigt auf der Oberseite des Objektes zu den Rändern hin an und fällt an der Seite nach unten hin stark ab. Wird nun die Ladungsträgerdichte des negativen Glimmlichts geändert, etwa durch Anlegen einer Vorspannung an die leitende Oberfläche eines Glasplättchens, so stellt sich heraus, daß Schichtdicke und Schichtdickenverlauf nur unwesentlich beeinflußt werden.

Es bleibt für den Schichtbildungsmechanismus die Erklärungsmöglichkeit, daß schnelle aus dem Kathodenfallraum einstreuende Elektronen auf die Objektoberfläche auftreffen und dort durch Spaltung adsorbierter Benzol-Moleküle eine Schicht bilden. Durch Streuung im Gasraum treffen sie von allen Seiten auf das mikroskopische Teilchen, daher ist die Schichtverteilung gleichmäßig, nicht aber wegen der Abschattungseffekte bei makroskopischen Teilchen.

Weiter hat sich herausgestellt, daß als Kohleschicht erzeugende Teilchen nicht nur schnelle Elektronen, sondern auch zum geringen Teil negative Ionen mit größerer Energie auftreten. [VB 796]

Die Chemie in nicht-wäßrigen, ionisierenden Lösungsmitteln und in Schmelzen von Halbsalzen

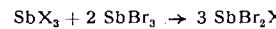
Kolloquium der T. H. Braunschweig am 7. Mai 1956

J. WEIS, Berlin: *Die Chemie in geschmolzenem Antimontribromid.*

Geschmolzenes $SbBr_3$ ($F_p = 96$ °C; $\chi = 1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (100 °C); $DK = 20,9$ (100 °C)) löst zahlreiche organische und anorganische Substanzen, die vielfach mit angelagertem $SbBr_3$ als Solvate auskristallisieren. Durch CS_2 -Extraktion der erstarrten Auflösungen können die entsprechenden, z. Tl. neuen Doppelverbindungen präparativ dargestellt werden.

Ionenverbindungen sind in Lösung verschieden stark elektrolytisch dissoziiert und erhöhen die Leitfähigkeit der Schmelze um Faktoren bis 10^8 . Die Äquivalenteleitfähigkeiten und die kryoskopisch ermittelten i-Faktoren (Verhältnis des theoretischen zum experimentellen Molgewicht) nehmen mit der Verdünnung zu.

Die Eigenleitfähigkeit des geschmolzenen $SbBr_3$ ist durch geringe Dissoziation in $SbBr_2^{+}$ - und solvatisierte Br^- -Ionen bedingt. Daher sind Stoffe, die in Lösung Br^- -Ionen abdissoziieren, als Basenanaloga zu betrachten, Stoffe, die $SbBr_2^{+}$ -Ionen abspalten, als Säurenanaloga. Basenanaloge sind z. B. $TlBr$, KBr und das völlig dissoziierende $[(CH_3)_4N]Br$. Schwache Säurenanaloge sind einige Antimonsalze, z. B. $Sb_2(SO_4)_3$, SbF_3 und $Sb(H_3C-\text{C}_6H_4-SO_3)_3$, die in $SbBr_3$ zu Verbindungen der Form $SbBr_2X$ umgesetzt werden, wie kryoskopische Messungen zeigen:



Kristallisiert sind solche Mischverbindungen nicht darstellbar. Stärker säurenähnliches Verhalten zeigen die Auflösungen einiger „potentieller“ Elektrolyte in $SbBr_3$, die mit Säureanhalden in H_2O zu vergleichen sind, z. B. $AlBr_3$, $GaBr_3$, $InBr_3$ und $TeBr_4$, die in Lösung Säurenanaloge der Form $SbBr_2[Me^{III}Br_4]$ bzw. $(SbBr_2)_2[TeBr_6]$ bilden.

Lösungen von Säuren- und Basenanalogen setzen sich in neutralisationsanalogen Reaktionen zu $SbBr_3$ und „Salzen“ um, wie präparative Salzdarstellungen sowie konduktometrische und potentiometrische Titrationen beweisen.



Einige in $SbBr_3$ unlösliche Bromide ($AgBr$, $PbBr_3$) zeigen amphoterisches Verhalten. Sie setzen sich sowohl mit Säurenanalogen als auch mit Basenanalogen um.

Solvolysereaktionen, die teils vollständig, teils bis zu Gleichgewichten ablaufen, sind in geschmolzenem $SbBr_3$ häufig zu beobachten.

Die Auflösungen von SbN und Sb_2Te_3 zeigen basenanaologes Verhalten. Es liegen Onium-Verbindungen $[Sb=N=Sb]Br_3$ bzw. $[Te(SbBr_2)_4]Br_2$ vor, die in verd. Lösung drei bzw. zwei Bromid-Ionen abspalten. Sb_2S_3 und Sb_2Se_3 sind Nichtelektrolyte, bilden aber mit $AlBr_3$ „komplexe“ Säurenanaloge mit den Anionen $[AlSb_3]^{2-}$ und $[AlSeBr_3]^{2-}$. Sb_2O_3 liegt in Lösung als sehr schwaches Säurenanaologe $SbBr_2[SbOB_2]$ vor. $SbCl_3$ und SbJ_3 sind Nichtelektrolyte. Durch Potentialmessungen mit Gold-Elektroden wurde das Ionenprodukt $[SbBr_2^+] \cdot [Br^-]$ des geschmolzenen $SbBr_3$ zu $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ bestimmt.

K. CRUSE, Clausthal-Zellerfeld: *p_H -Begriff und p_H -Messung in wasserfreien Lösungen.*

Für nichtwässrige Lösungen kann der p_H -Begriff beibehalten werden, solange er auf eine Beschreibung des Verhaltens protonatischer Säuren und Basen (auch in aprotischen Lösungsmitteln) beschränkt bleibt und zur Kennzeichnung der Aktivität der in solchen Lösungen vorhandenen solvatisierten Protonen verwendet wird. Allerdings treten im Vergleich zu wäßrigen Lösungen teils sehr erhebliche Abweichungen des p_H -Wertes auf, da die Aktivitäten stark von der DK der Lösung und der ionalen Konzentration abhängen.

Die Acidität der Lösungen als Ausdruck der Tendenz einer Protonen-Abgabe kann am sichersten am Potential einer Wasserstoff-Elektrode abgelesen werden. Schon sehr geringe Mengen