

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 hineindiffundierte 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 Umlüftungsverfahren 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 adsorbiert 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

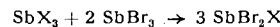
Kolloquium der T. H. Braunschweig am 7. Mai 1956

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 Äquivalentleitfähigkeiten 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. Basenanaloga sind z. B. $TlBr$, KBr und das völlig dissoziierende $[(CH_3)_4N]Br$. Schwache Säurenanaloga 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 Säureanhydriden in H_2O zu vergleichen sind, z. B. $AlBr_3$, $GaBr_3$, $InBr_3$ und $TeBr_4$, die in Lösung Säurenanaloga 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 amphoteres 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 basenähnliches 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“ Säurenanaloga mit den Anionen $[AlSBr_3]^{2-}$ und $[AlSeBr_3]^{2-}$. Sb_2O_3 liegt in Lösung als sehr schwaches Säurenanaologe $SbBr_2[SB_2OBr_2]$ vor. $SbCl_3$ und SbJ_3 sind Nichtelektrolyte. Durch Potentialmessungen mit Gold-Elektroden wurde das Ionenprodukt $[SbBr_2^+][Br^-]$ 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

fremder Lösungsmittel, insbesondere geringste Mengen Wasser, sind von charakteristischem Einfluß auf die Potentialanzeige von Glas- und Wasserstoffelektroden.

L. F. AUDRIETH, Urbana (USA): Non-Aqueous Solvents as Media for Synthetic Reactions.

Vortr. gab einen Überblick über die physikalischen Eigenchaften wasserfreier Lösungsmittel. Voraussagen über die Löslichkeit analoger Verbindungen in den betreffenden Lösungsmitteln und ihre Anwendbarkeit für bestimmte chemische Umsetzungen sind jedoch auf Grund der physikalischen Konstanten (besonders DK und Dipolmoment) nicht immer mit Sicherheit möglich. Für das Lösungsvermögen spielen auch Viscosität und Größe der Moleküle eine Rolle; in bestimmten Fällen ist die Einhaltung kritischer Radienverhältnisse von Bedeutung.

In manchen Fällen sind Löslichkeit und Umsetzungen in flüssigem Ammoniak gerade umgekehrt wie in Wasser. Es lassen sich daher Verbindungen darstellen, die in wässriger Lösung nur schlecht oder überhaupt nicht darstellbar sind (Amide, Nitride, Hydroxylamin und Hydrazin, Alkaliperoxyde, Beryllium durch Elektrolyse an einer Goldkathode, Salze von Carbonylwasserstoffen, Synthesen mit Natriumacetylid, Alkylierungen, polyanionische Verbindungen nach Zintl u. a. m.).

Technische Bedeutung hat bereits das Arbeiten in wasserfreier Flußsäure erlangt. Nach dem Verfahren von Simon werden in den USA in größerem Umfang Trifluoressigsäure und andere beliebig fluorierte organische Verbindungen durch Elektrolyse in HF dargestellt.

Säure-Basenfunktionen sind in nicht-wässrigen ionisierenden Lösungsmitteln oft verschoben oder umgekehrt. In Eisessig z. B. reagiert nur die Amino-Gruppe von Aminosäuren, die Carboxyl-Gruppe hingegen nicht; man kann dies benutzen, um Aminosäuren in Eisessig mit HClO_4 zu titrieren. [VB 792]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

3.-5. Mai 1956 Baden-Baden

Der Verein hielt seine diesjährige Hauptversammlung vom 3. bis 5. Mai 1956 in Baden-Baden ab. Aus Anlaß des 100jährigen Jubiläums der Herstellung des ersten Anilinfarbstoffes durch Perkin gab einleitend Saftien, Ludwigshafen/Rh. einen Überblick über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie. Er würdigte besonders die Verdienste Perkins.

Aus den Vorträgen:

W. WELTZIEN, Krefeld: Veränderungen von Perlon-Fasern bei thermischen Behandlungen.

Schrumpfungserscheinungen: Die kalt gereckte Faser schrumpft bei der Heißluftbehandlung um ca. 8-11 % und längt sich beim Abkühlen wieder um ca. 2-3 %. Die nachträgliche Längung ist weitgehend unabhängig von der Höhe der Fixierungs-temperatur. Versuche in Stickstoff-Atmosphäre gaben keine wesentlich abweichenden Werte.

Chemische Veränderungen: Carboxyl-Gruppengehalt und Viscosität der aufgelösten Proben ändern sich mit der Behandlungstemperatur wenig. Dagegen sinkt der Amino-Endgruppengehalt bei der Behandlung über 185 °C sehr stark proportional zur Temperatur ab. Molekulargewichte, die auf Amino-Endgruppenbestimmung aufgebaut wären, würden viel zu hohe Werte liefern. Saure Farbstoffe werden von über 185 °C behandeltem Material weniger aufgenommen. Beim Behandeln mit Sattdampf nimmt der Gehalt an Amino-Endgruppen nicht ab. Die Zahl der Endgruppen wurde durch Titration bestimmt. — In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß durch Endgruppenbestimmung mit Hilfe von 2,4-Dinitro-fluorbenzol vor längerer Zeit die Abnahme der Amino-Gruppen durch Heißluftfixierung beobachtet worden war. Als vermutliche Ursache für das Verschwinden wurde die Kondensation mit Verunreinigungen auf der Faser z. B. auch mit Textilhilfsmitteln zur Diskussion gestellt. Bei der Satt-dampffixierung kann diese Kondensation nicht eintreten.

O. MECHEELS, Hohenstein: Physiologische Eigenschaften von Textilien aus Polyacrylnitril-Fasern.

Trotz des ähnlich geringen Quellungsvermögens sind Polyacrylnitril-Fasern zu einem relativ höheren Schweißtransport befähigt als Polyamid-Fasern (ähnlich Wolle). Das wurde zurückgeführt auf ein gegenüber Polyamid-Fasern erheblich höheres Wärme-haltungsvermögen und noch nicht geklärte Zusammenhänge mit der elektrostatischen Aufladung.

Bei einem Tragversuch unter physischer Belastung ergab sich im Raum zwischen der Haut der Versuchsperson und dem Kleidungsstück: Wolle: Feuchtigkeit bleibt konstant, Temperatur

bleibt konstant; Polyamid: Feuchtigkeit schwankt, Temperatur sinkt. — Vortr. diskutierte die Möglichkeit, daß das bei der elektrischen Entladung an hydrophoben Fasern entstehende Ozon schweißzersetzende Bakterien tötet und damit geruchshemmend wirkt. An Bakterienstämmen der Hautflora konnte die Hemmung durch Ozon experimentell gezeigt werden, während ebenfalls auf der Haut lebende Pilze und Hefen in ihrem Wachstum gefördert wurden. Nicht antistatisch ausgerüstete Textilien sollen vom Träger als angenehmer beurteilt werden als antistatische ausgerüstete Kleidungsstücke.

H. RINKE, Leverkusen: Neue Entwicklung auf dem Gebiet der vollsynthetischen Fasern.

Um Quellung und Anfärbarkeit von Polyesterfasern zu erhöhen, werden bis zu 7 % Polyäthylenoxyd-Homologe mit hohem Molekulargewicht mit Terephthalsäure-Glykol copolymerisiert. Der Polyäthylenoxyd-Anteil verbleibt im amorphen Teil der Faser und verringert, im Gegensatz zur Copolymerisation von Terephthalsäure mit verschiedenen Dicarbonsäuren, den Schmelzpunkt der Faser nur wenig.

Die Anfärbarkeit von Polyesterfasern mit Beizenfarbstoffen kann durch Beladung der Fasern mit Aluminiumoxyd erhöht werden. Mischpolymerisation von Acrylnitril mit basischen Monomeren wird wegen der Gefahr des Vergilbens verlassen. Durch Block- und Ppropf-Polymerisation können Fasern erzeugt werden, die die spezifischen Eigenschaften der reinen Polymeren weitgehend in sich vereinigen.

Glykolcarbonat an Stelle von Dimethylformamid und ein Schmelzspinnverfahren für Polyacrylnitril-Fasern wurden hervorgehoben. Glykolcarbonat kann durch Ausfrieren aus dem Fäßbad besonders leicht zurückgewonnen werden.

Als neue Faserklasse wurden Polyamino-triazole genannt, bei denen Hydrazin als Monomeres benutzt wird. Die Bildung soll über Hydrazidin und Dihydrotetrazin verlaufen.

W. GUTMANN, Frankfurt/M.-Höchst: Chemische, thermische und mechanische Maßnahmen als Grundlage für die Ausrüstung von Textilien aus Polyester-Fasern.

Kochen mit verdünnter Natronlauge schält Polyester-Fasern von außen her ab, ohne die Faserstruktur zu zerstören oder zu schwächen. Die Faseroberfläche wird porig und sehr natureidenähnlich (3 % Faserabbau). Die färberischen Eigenschaften werden kaum verändert.

Thermofixierung bei 200 °C in 20 sec liefert bei 10-12 % Einsprung absolut formbeständige Gewebe. Im Gegensatz zu Polyamid-Fasern tritt bei nachträglichem Kochen in Wasser keine neuerliche Schrumpfung und Wiedererholung ein.

C. KUCH, Frankfurt/M.-Höchst: Wege zum Bedrucken von Geweben aus Polyester-Fasern.

Besser als das sonst in der Druckerei übliche Dämpfen eignet sich zum Fixieren des aufgedruckten Farbstoffes (vorwiegend Dispersionsfarbstoffe) eine Trockenhitzebehandlung bei ca. 200 °C und 20 sec Dauer. Gleichzeitig wird damit die Gewebefixierung erreicht.

H. ZAHN, Heidelberg: Oligomere vom Polyamid- und Polyester-Typ.

Vortr. berichtet über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet¹). In dieser Arbeit ist irrtümlich in Bild 8 das IR-Spektrum einer aromatischen Verbindung wiedergegeben. Die richtige Abbildung von ϵ -Aminocaproyl- ϵ -aminocapronsäure (lineares Diimid) zeigt Bild 1.

Es wurde gefunden, daß die Zwitterionenbande bei 1410 cm^{-1} beim Di- und Trimeren stark ist und beim Tetramer verschwindet, hingegen vom Tetramer ab die Carbonyl-Bande bei 1725 cm^{-1} auftritt. Das Tetramere stellt eine Übergangsverbindung dar. Beim Hexamer ist das IR-Spektrum des Polymeren voll ausgebildet. Im Gegensatz zu Literaturangaben ist Polycaprolactam kein Zwitterion²). Die linearen Hexa-, Hepta- und Octameren (Fp 210 °C) von ϵ -Aminocapronsäure wurden als freie Aminosäuren, als Carbobenzoxy-Derivate und als Benzylester bei pH 1 und pH 2,5 mit Kristallponeeau 6 R extra 4 h bei 95 °C gefärbt. Oligomere mit freier Amino-Gruppe nehmen den Farbstoff nach Maßgabe ihres Gehaltes an Endgruppen auf. Bei blockierten Amino-Gruppen werden Farbstoffe nur bei pH 1 gebunden; die Bindung ist nicht wasserecht. Färbeversuche an einheitlichen synthetischen Verbindungen stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen von Elod und Schachowskoy bzw. Fröhlich an Perlon. Die gefärbten Oligomeren zeigen dasselbe Debye-Scherrer-Diagramm wie die ungefärbten Verbindungen, dagegen sind die Langperiodenreflexe in der Kratky-Aufnahme verschwunden.

¹) Vgl. H. Zahn u. Mitarb., diese Ztschr. 68, 229 [1956].

²) D. Hildebrandt, Diplomarbeit Heidelberg 1956.