

tragungsmethoden zur simultanen Erzeugung von Negativen und Positiven werden bei Agfa-Copyrapid, Gevaert-Copy und in der Land-Camera (USA) verwendet. Ebenfalls der Herstellung von Schnellkopien, vorwiegend von Dokumenten, dienen die folgenden Verfahren: Verifax (Kodak), das die Farbentwicklung in modifizierter Form verwendet; Kalfax (Morans Sons, Inc. USA), das zur Bilderzeugung die photochemische  $N_2$ -Abspaltung aus Diazonium-Verbindungen benutzt; Thermofox, bei dem das Farbstoffbild bei lokaler Erwärmung auf etwa 70 °C entsteht; Xerography und Elektrofax, die die Lichtempfindlichkeit einer Halbleiterschicht, die eine elektrische Doppelschicht trägt, in der Weise verwendet, daß die Doppelschicht bei Bestrahlung aufgehoben wird und dabei die unbelichteten Schichtstellen fähig bleiben, geladenen und gefärbten Harzstaub zum Haften und zur Übertragung zu bringen. [VB 811]

## Physikalisch-chemisches Kolloquium des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Hannover

am 2. Juli 1956

E. D'ARMOIS, Paris: *Die elektrische Leitfähigkeit sehr dünner Metallfilme.*

Die zu untersuchenden Filme wurden im Hochvakuum (10<sup>-8</sup> Torr) in Zellen aufgedampft, die gut entgast waren und nach dem Aufdampfen von der Apparatur abgeschmolzen wurden. Es wurden Schichten von W, Ta, Mo, Rh, Pt, Fe, Ni, Cu, Au, Ag und Al auf Silicatgläsern, Quarzglas und Diamant untersucht.

Dabei ergab sich, daß zwischen 2° bis 293° K der Widerstand als Funktion der Temperatur gegeben ist durch die Formel

$$R = a \cdot T^{-n} e W/kT \quad (1)$$

mit den Konstanten  $1/4 < n < 2$  und  $1/1000 \text{ eV} < W < 1/10 \text{ eV}$ .

Bei einigen Schichten folgte der Widerstand nicht dem Ohmschen Gesetz, vielmehr zeigte er eine Abhängigkeit vom elektrischen Feld E, die gegeben ist durch die Formel

$$\log R = a + b \cdot E^{1/2} \quad (2)$$

Theoretisch können die Erscheinungen folgendermaßen erklärt werden.

Die dünnen Filme sind aus Mikrokristallen aufgebaut, zwischen denen sich ein zweidimensionales Elektronengas befindet. Unter Berücksichtigung der durch das Gleichgewicht Metall-Gas geforderten Gleichheit der Aktivitäten von Elektronen im Gas und Metall ergibt sich für einen Film der Länge L und Breite l der Widerstand R zu

$$R = \frac{L \cdot h^2 \cdot v}{2 \pi k T^2 \lambda l} e \psi/kT \quad (3)$$

wobei v die mittlere Elektronengeschwindigkeit und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge bedeuten.  $v/\lambda$  hat, wie experimentell gefunden wurde, die gleiche Größenordnung wie in dreidimensionalen Metallen ( $3 \cdot 10^{13}$ ). Die Gleichung (3) ist völlig analog der empirischen Gleichung (1).

Die Austrittsarbeit  $\psi$ , die W in Gleichung (1) entspricht, soll für die Metallkörnchen vom Radius a gleich der für kompakte Metalle vermindert um  $e^2/a$  sein. Weiter nimmt Vortr. an, daß der auftretende Feldeffekt dem Schottky-Effekt gleichzusetzen ist. [VB 816]

## GDCh-Ortsverband Bonn

am 12. Juni 1956

B. BLASER, Düsseldorf: *Neue Säuren des Phosphors<sup>1)</sup>.*

Zu den drei bisher bekannten Säuren des Phosphors mit 2 P-Atomen in der Molekel — pyrophosphorige Säure (Amat), Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure — konnten (teilweise zusammen mit K. H. Worms) zwei weitere Säuren hinzugefügt und ihre Konstitutionen festgelegt werden. Von diesen stellt die eine, der der Name diphosphorige Säure gegeben wurde, das Isomere der pyrophosphorigen Säure mit der Brutto-Formel  $H_4P_2O_5$  dar. In dieser neuen Säure sind die Phosphor-Atome direkt miteinander verbunden, die Oxydationszahlen des Phosphors sind II und IV, und die Säure ist 3-basisch. Die andere Säure stellt das Anhydrid zwischen phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure dar mit der Brutto-Formel  $H_4P_2O_6$ . Sie besitzt zum Unterschied von der isomeren Unterphosphorsäure eine P—O—P-Bindung und ist 3-basisch. In ihren Eigenschaften und in ihrer hydrolytischen Beständigkeit stellt diese sogenannte Isounterphosphorsäure das Zwischenstück zwischen der pyrophosphorigen Säure und der Pyrophosphorsäure dar. Beide neuen Verbindungen wurden als Natrium-Salze isoliert. Das Natriumdiphosphit wurde aus

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 409 [1955]; Chem. Engng. News 34, 2124 [1956].

Hydrolysaten des  $PBr_3$  isoliert, während für Natriumisophosphat mehrere Darstellungsmethoden ausgearbeitet wurden, z. B. Umsatz von  $POCl_3$  mit neutraler Phosphit-Lösung, Umsatz von  $PCl_3$  mit Phosphat-Lösung, Neutralisation von Entwässerungsgemischen der phosphorigen Säure und der Orthophosphorsäure, ferner eine neuartige Reaktion, die „Umanhydrisierung“ genannt wurde.

Bei dieser „Umanhydrisierung“ reagiert Natriumpyrophosphit auch in verdünnter wässriger, annähernd neutraler Orthophosphat-Lösung mit hoher Ausbeute zu Isosubphosphat und Phosphit. Die Reaktion ist verallgemeinerungsfähig. So konnte aus Natriumpyrophosphit und Natriumsubphosphat-Lösung das Natrium-Salz einer Säure mit 3 P-Atomen in der Molekel isoliert werden, die das Anhydrid zwischen phosphoriger Säure und Unterphosphorsäure darstellt. Auch diese neue Säure ist einer „Umanhydrisierung“ fähig, indem sie mit Orthophosphat-Lösung reagiert zu Isosubphosphat und Subphosphat.

In letzter Zeit wurden durch partielle Oxydation von rotem Phosphor in alkalischer Suspension mit Halogenen gut kristallisierte, schwer lösliche Natrium- und Kalium-Salze erhalten. Auf Grund vorläufiger Untersuchungen scheint es sich um Verbindungen zu handeln, die mehrere P-Atome in der Molekel enthalten, und in denen die P-Atome zum großen Teil, wenn nicht ausschließlich, direkt miteinander verbunden sind. Die mittlere Oxydationszahl des Phosphors in diesen Verbindungen liegt nahe bei III. [VB 813]

## GDCh-Ortsverband Köln

am 6. Juli 1956

HARALD SCHÄFER und B. MORCHER, Münster: *Das System Si/J bei Temperaturen um 1000 °C.*

Zahlreiche Bodenkörper sind durch reversible Einstellung von heterogenen Gleichgewichten im Temperaturgefälle transportierbar<sup>1)</sup>. So gelingt auch der Silicium-Transport über das Dichlorid, Dibromid oder Dijodid. Wegen der komplizierteren Verhältnisse im System Si/J wurde dieses eingehend untersucht.

Der thermische Zerfall des Silicium(IV)-jodids wurde mit einer statischen Methode gemessen. Bei Temperaturen über 1000 °C besteht die Gasphase aus  $SiJ_4$ ,  $SiJ_2$ ,  $J_2$  und  $J$ . Das Monojodid  $SiJ$  tritt nicht merklich in Erscheinung. Für das Gleichgewicht

$$SiJ_{4g} = SiJ_{2g} + 2 J \quad (1)$$

gilt:

$$\log (P_{SiJ_2} \cdot P^2 J / P_{SiJ_4})_{mm} = 18,759 - 21,186/T \quad (1361-1526 °K)$$

$$\Delta H_{1441} = 96,95 \text{ Kcal}; \Delta S_{1441} = 59,5 \text{ cl}$$

Nur bei kleinen Drucken, — so z. B. wenn der  $SiJ_4$ -Anfangsdruck bei 1160 °C weniger als 15 mm Hg beträgt, — entsteht elementares Silicium:  $SiJ_{4g} = Si + 4 J (2 J_2)$  [VB 814]

Durch Variation von Druck und Temperatur können P/T-Paare ermittelt werden, bei denen die Silicium-Abscheidung beginnt. Diese bei Strömungsversuchen beobachteten „kritischen  $SiJ_4$ -Zersetzungsdrücke“ liefern bei Kombination mit dem Gleichgewicht (1) Aussagen über die Reaktionsgleichgewichte (2) und (3):

$$Si + SiJ_{4g} = 2 SiJ_{2g} \quad (3)$$

Das Zusammenspiel der Vorgänge (2) und (3) ist dafür maßgebend, daß der Silicium-Bodenkörper im Temperaturgefälle (z. B. 1150/950 °C) neben kleineren  $SiJ_4$ -Drucken in die heißere, neben größeren  $SiJ_4$ -Drucken aber in die kältere Zone wandert. Die Versuchsbedingungen, bei denen diese Richtungsumkehr im Silicium-Transport eintritt, lassen sich aus den gemessenen Gleichgewichten ableiten. Auch die Transportleistung ist angenähert berechenbar. Das Verfahren gestattet die Reinigung von Silicium, wobei man die Versuchsbedingungen so wählen kann, daß das Silicium im Temperaturgefälle wandert, oder auch so, daß das Silicium in der heißen Zone verbleibt, während die Verunreinigungen abtransportiert werden. [VB 815]

## Symposium der Internationalen Union für Kristallographie

2.—7. April in Madrid

Der Leitsatz für das Symposium war „Struktur im Bereich zwischen atomaren und mikroskopischen Dimensionen“. Gleichzeitig fanden Sitzungen der Ausschüsse für apparative und für Lehrfragen statt, bei denen spezielle, internationale wichtige Probleme erörtert wurden. Neben einigen Sitzungen mit allgemeinen Übersichtsvorträgen, wurden eine ganze Reihe spezieller Forschungsergebnisse aus den verschiedensten Fachgebieten behandelt, wobei metallkundliche und organische Strukturprobleme im Vordergrund standen.

<sup>1)</sup> Vgl. H. Schäfer, diese Ztschr. 67, 525 [1955].

Bei den Strukturfragen organischer Stoffe dominieren die neueren Ergebnisse über Makromoleküle, bei denen sich für kristallisierende Verbindungen bestimmte Strukturprinzipien herausgeschält haben. Wenn auch heute noch nicht die detaillierte Struktur angegeben werden kann, so zeigen die erzielten Ergebnisse den vorgezeichneten Weg zur endgültigen Lösung an.

Die Viren bestehen aus einem Nucleinsäure-Kern mit einer großen Anzahl angelagerter Proteine, die aus bestimmten Untereinheiten zusammengesetzt sind. Meist entstehen durch diesen Anlagerungsprozeß kugelförmige oder auch zylinderförmige Anordnungen, die sich zum Virus-Kristall zusammenlagern. Die „Moleküle“ solcher Kristalle sind elektronenoptisch sichtbar zu machen; Kristallflächen der Viren, Fehlordnungsscheinungen wie z. B. Versetzungen, können auf diese Weise als vergrößertes Abbild der atomar aufgebauten Kristalle angesehen werden. Im Falle des Tabakmosaikvirus konnte sichergestellt werden, daß sich Protein-Bausteine schraubenförmig um den Nucleinsäure-Kern anlagern. Durch den Einbau schwerer Atome an die Proteinbausteine können bereits einige Struktureinzelheiten erkannt und Merkmale der schraubenförmigen Aufwicklung angegeben werden.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Kollagen vor, das aus Fibrillen zusammengelegter Polypeptid-Ketten besteht, bei denen sich in Richtung der Faserachse eine röntgenographisch und elektronenoptisch ermittelte Periode von 640 Å, senkrecht dazu eine solche von 12 Å feststellen läßt.

Die elektronenoptisch meßbaren Dichteschwankungen innerhalb der Periode von 640 Å können direkt dazu verwendet werden, das röntgenographische Kleinwinkel-Beugungsbild zu berechnen, es ergab sich eine teilweise befriedigende Übereinstimmung. Die Fibrillen zeigen nun nicht alle die gleiche Feinstruktur, sondern es kommen Schwankungen schon innerhalb eines Kollagen vor, die mit in die Berechnung eingebaut werden können. Jedes Kollagen hat eine typische Schwankungsfunktion. Der Aufbau der Fibrillen scheint auch hier durch einige (C. N. Ramachandran gibt 3 an) schraubenförmig aufgebaute Polypeptid-Ketten geklärt zu sein, da damit nicht nur die Periode von 640 Å, sondern auch die elektronenoptisch beobachtbare Feinstruktur qualitativ gedeutet werden kann.

Weitere Vorträge befaßten sich mit der Kleinwinkelstreuung der Makromoleküle, auf die nicht eingegangen werden soll.

Bei den Metallen standen Vorträge über den Ausscheidungsmechanismus übersättigter Metalllegierungen im Vordergrund; naturgemäß dominierten dabei die mit der Kaltaushärtung verbundenen Entmischungsscheinungen, die sich im Beugungsbild als diffuse Streifen oder Flecken erkennen lassen. Nachdem in den vergangenen Jahren die Strukturbeziehungen in den Entmischungszonen, den Guinier-Preston-Zonen, in Al-Cu, Al-Ag usw. teilweise geklärt werden konnten, wurden jetzt hauptsächlich Legierungen mit zwei Zusatzelementen auf ihre Entmischungsscheinungen hin erforscht. Die experimentellen Untersuchungen erstreckten sich auf Al mit Cu-Cd, Cu-In oder Cu-Sn (J. M. Silcock), Al mit Mg<sub>2</sub>Ge (A. Lattice und H. Lambot) und Al mit Zn-Mg, (R. Graf). Im Zusammenhang mit diesen Problemen wurden die Fragen der Deutung solcher Beugungsbilder eingehend erörtert.

Bei den Vorträgen über Kristallwachstum, wurde ein Film von M. Drechsler (Berlin) vorgeführt, bei denen sehr schön die Aufrauhung von glatten Kristallflächen zu Stufen bei erhöhter Temperatur und der stufenweise Abbau beim Verdampfen von W-Einkristallen im Feldelektronenmikroskop gezeigt werden konnten. [VB 808]

## GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 3. Juni 1956

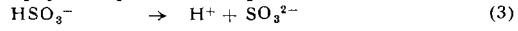
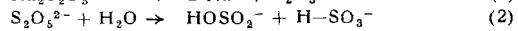
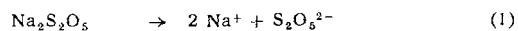
A. SIMON, Dresden: *Ramanspektroskopische und IR-Untersuchungen zum Tautomerieproblem bei der schwefligen Säure, den sauren Sulfiten, sowie den Alkylsulfiten und Alkylsulfonaten.*

Vortr. beschrieb eine Festkörperapparatur für Pulveraufnahmen im Raman-Effekt unter Verwendung von Metallinterferenzfiltern und neu entwickelten Kegelküvetten sowie wassergekühlten Quecksilber-Brennern für Gleich- und Wechselstrom mit tangentialer und axialer Einstrahlung. Mit Hilfe dieser Festkörperapparatur gelingt es für das neutrale Sulfit-Ion ein vollständiges Spektrum zu erhalten und dessen räumliche, pyramidale Struktur sicherzustellen.

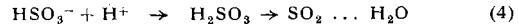
Für die freie schweflige Säure konnten bisher die durch das chemische Verhalten nahegelegten beiden tautomeren Formen nicht bewiesen werden, weil erstere in merklicher Konzentration nicht fassbar ist. In Lösungen der sauren Sulfite ist wegen der großen HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration eher Aussicht, Spektren der beiden Tautomeren HOSO<sub>2</sub><sup>-</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu erhalten, wenn auch das Auftreten von nur Pyrosulfiten im festen Zustand Komplikationen bezüglich der Ionengleichgewichte in Lösung voraussehen läßt.

Präparative, analytische, raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen an Alkylsulfiten und Alkylsulfonaten sowie deren

Ester-Salzen und einigen Vergleichssubstanzen ergaben, daß eine direkte Umlagerung der Alkylsulfite durch Licht, oder thermisch in Sulfonate und umgekehrt, nicht möglich ist, d. h. die beiden Formen zwar als Isomere existieren, aber keine Tautomerie besteht. Das kann aber bei den leicht beweglichen Protonen in der freien Säure anders sein. Aus dem Auftreten einer S-D bzw. S-H-Frequenz in Lösungen von Pyrosulfiten in Deuteriumoxyd bzw. Wasser kann die Gegenwart von H-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen und aus der Aufnahme von festen Pyrosulfiten die von S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Ionen und schließlich aus Verdünnungs- und Alkalisierungs-Aufnahmen sowie kryoskopischen Messungen bewiesen werden, daß die S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Ionen mit steigender Verdünnung und Alkalisierung sich in HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen und diese in H<sup>+</sup> + SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> umwandeln. Da bei den Verdünnungs- und Alkalisierungsaufnahmen zwei Frequenzen in ihrem Verhalten weder den S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> noch den HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen folgten und sich bei der Auswertung der Schwingungsspektren diesen beiden Ionenarten nicht zuordnen lassen, in Frequenzhöhe und Intensität aber mit den beim HOSO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion als stärkste zu erwartenden Frequenzen (SO-Pulsations- und SO-Einfachbindung) gut übereinstimmen, wird auf Gegenwart auch dieser Ionenart in geringer Konzentration geschlossen. Da auch die stärkste Frequenz des SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ions schwach vorhanden ist, bestehen in sauren Sulfit-Lösungen also folgende Gleichgewichte:



und beim Ansäuern



Bei 0 °C gesättigte wässrige SO<sub>2</sub>-Lösungen zeigen neben den SO<sub>2</sub>-Frequenzen auch die stärkste Linie des S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> wie auch des HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions, während eine 7 proz. Lösung von festem SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in flüssigem SO<sub>2</sub> neben den SO<sub>2</sub>-Linien drei scharfe Linien im Gebiet zwischen 3600–3800 K und eine Bande von 3300 bis 3600 K erkennen läßt, die alle durch den Isotopieeffekt (H-D) als Schwingungen mit Beteiligung von H gesichert wurden. Vortr. betonte schließlich, daß die auf der Basis H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> für die sauren Sulfite berechneten Gleichgewichtskonstanten nicht zu treffen und revidiert werden müssen.

## GDCh-Ortsverband Göttingen

am 29. Juni 1956

A. SIMON, Dresden: *Untersuchungen am ferromagnetischen Träger des Magnetophonbandes (mit Vorführungen).*

Es wurden Herstellungsmethoden zur Gewinnung eines als Träger geeigneten γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen (Konzentration der Eisen(II)-Salzlösung, Art des Anions und des Oxydationsmittels, dem pH bei der Fällung, der Verweilzeit unter der Fäll-Lösung mit und ohne Sauerstoff-Zutritt) und elektroakustischen Eigenschaften systematisch untersucht. Neben der Zusammensetzung (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt des γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sind vor allem die Gitterstörung und Teilchengröße für die elektroakustischen Eigenschaften maßgeblich. Besonders geeignet erweisen sich bei 90–95 °C gefällte Oxyde mit weitgehend ausgeheilten Gitterstörungen der Primär-Teilchengröße ~ 500 Å (röntgenographisch gemessen). Die Empfindlichkeits/Teilchengröße-Kurve hat Glockenform.

Beim Fällen von Eisen(II)-Salzen mit Basen in Gegenwart von Oxydationsmitteln entstehen je nach Bedingungen bevorzugt α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Mit dem Ansteigen der für das Schmieren der Bänder so wichtigen Fälltemperatur, steigt auch der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gehalt, weil die Oxydierbarkeit der z. T. pyrophoren Magnetite durch Luftsauerstoff und die Gitterstörung abnehmen. Auch Empfindlichkeit (Remanenz) und der Kopiereffekt gehen mit wachsender Fälltemperatur zurück. Bei hochempfindlichen γ-Oxyden mit starkem Kopiereffekt kann man durch Ausheilen der Gitterstörung erreichen, daß der Rückgang der Empfindlichkeit nur 1/5 des Rückganges des Kopiereffektes beträgt, man also ohne allzu große Empfindlichkeitseinbuße den Kopiereffekt praktisch beseitigt. In gleicher Weise hängt die Teilchengröße mit der Empfindlichkeit und dem Kopiereffekt zusammen. Weiter ist die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und des Kopiereffektes von der Gitterstörung (Aufrauhung in Å) quantitativ gemessen worden. Der Frequenzgang erweist sich sowohl von der Teilchengröße wie auch von der Gitterstörung praktisch unabhängig. Interessant ist auch der Einfluß des Fällungs-pH; bei gleicher Eisen(II)-Ionenkonzentration, aber fallendem pH entsteht α-Hydrat, bei höherem pH γ-Hydrat.

In Bezug auf die Herstellung hartmagnetischer Bänder wurden anisotrope α- und γ-Hydrate unter varierten Bedingungen hergestellt, getempert, reduziert und wieder aufoxydiert, wobei ferromagnetische Pseudomorphosen entstanden. Die Temperungs-