

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 benützt; Thermofax, 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. DARMOIS, Paris: Die elektrische Leitfähigkeit sehr dünner Metallfilme.

Die zu untersuchenden Filme wurden im Hochvakuum (10^{-8} 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 Ohm'schen 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

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

wobei v die mittlere Elektronengeschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge bedeuten. v/λ 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 ψ , die W in Gleichung (1) entspricht, soll für die Metallkörnerchen vom Radius a gleich der für kompakte Metalle vermindert um e^2/a sein. Weiter nimmt Votr. 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 Phosphors¹⁾.

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 Zwischenglied zwischen der pyrophosphorigen Säure und der Pyrophosphorsäure dar. Beide neuen Verbindungen wurden als Natrium-Salze isoliert. Das Natriumdiphosphit wurde aus

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

Hydrolysaten des PBr_3 isoliert, während für Natriumisobsubphosphat 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 „Umanhydrierung“ genannt wurde.

Bei dieser „Umanhydrierung“ 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 „Umanhydrierung“ 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 transportierbar¹⁾. 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



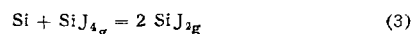
gilt:

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

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

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

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 -Zersetzungsdrucke“ liefern bei Kombination mit dem Gleichgewicht (1) Aussagen über die Reaktionsgleichgewichte (2) und (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 Richtungskehr 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 819]

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, international 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.

¹⁾ Vgl. H. Schäfer, diese Ztschr. 67, 525 [1955].