

weniger Teilchen mit entsprechend hohen kinetischen Energien. Die einzelnen Reaktionwirkungsquerschnitte sind inzwischen recht genau gemessen. Man findet, daß die Wirkungsquerschnitte für die Wechselwirkung von Nukleonen mit Antinukleonen viel größer sind als die für die Wechselwirkung von Nukleonen untereinander. Man muß daraus schließen, daß für die Wechselwirkung die Mesonenwolke um die Nukleonen entscheidend ist.

D. v. EHRENSTEIN, G. FRICKE, H. KOPFERMANN und S. PENSELIN, Heidelberg: *Untersuchung der Hyperfeinstrukturaufspaltung der beiden Grundzustände  $^2D_{3/2}$  und  $^2D_{5/2}$  des  $^{89}\text{Yttrium}$  mit der Atomstrahlresonanzmethode.*

Mit einer magnetischen Atomstrahlresonanzapparatur (Rabi-Apparatur) wurde die Hyperfeinstruktur der beiden Grundzustände  $^2D_{3/2}$  und  $^2D_{5/2}$  von  $^{89}\text{Y}$  (Kernspin  $I = 1/2$ ) untersucht. Der Y-Atomstrahl wird nach dem Durchlaufen der Rabi-Apparatur, in der die zu messenden Übergänge zwischen den einzelnen Hyperfeinstrukturtermen durch Hochfrequenzeinstrahlung im homogenen Magnetfeld angeregt werden, periodisch unterbrochen, durch Elektronenstoß ionisiert, auf einige 10 keV beschleunigt und nach dem Durchlaufen eines 60-Grad-Magnetfeldes mit einem Multiplier nachgewiesen. Der am Multiplier angeschlossene Verstärker ist ein auf die Strahlunterbrechungsfrequenz abgestimmter Schmalbandverstärker. Mit diesem Massenspektrometer ist es möglich Yttrium-Atome mit einem Partialdruck von  $10^{-11}$  Torr bei einem Gesamtdruck von etwa  $10^{-6}$  Torr nachzuweisen.

H. SCHNEIDER, Reutlingen: *Ein Gleichstromstabilisator hoher Langzeitkonstanz zur Speisung von Spektrographenlampen.*

Ein kommerzieller Wechselspannungsstabilisator mit einer Konstanz von  $10^{-6}$  wurde durch einen Gleichrichter ergänzt. Der geglättete Gleichstrom wird über einen temperatur-unabhängigen Meßwiderstand aus Manganin mit einem Widerstand von einigen Ohm dem Verbraucher zugeführt. Die Meßeinrichtung des Wechselspannungsstabilisators wird an diesen Meßwiderstand, an dem eine dem Lampenstrom proportionale Spannung abfällt, angeschlossen. Die Meßeinrichtung, deren Güte für die Langzeitkonstanz verantwortlich ist, besteht aus einer Brückenordnung mit einem Kaltleiter, dessen Widerstand stark vom Strom abhängt. Die Brückenspannung wird verstärkt und steuert die Vormagnetisierung der Drossel, die in dem Wechselspannungsstabilisator als Stellglied wirkt. Die verwendeten Kaltleiter zeichnen sich durch geringen Stromverbrauch und, wegen ihrer niedrigen Arbeitstemperatur von  $600^\circ\text{C}$  gegenüber den häufig verwendeten Wolframdioden mit einer Glühtemperatur von  $2000^\circ\text{C}$ , durch praktisch unbegrenzte Lebensdauer aus. Die Konstanz des Gleichstromes ist über 7 Tage gemessen besser als  $\pm 10^{-6}$  nach einer Anlaufzeit von einigen Stunden.

R. BASS und D. ROSSBERG, Stuttgart: *Die elastischen Konstanten des Eises.*

Während bei einem isotropen Medium zwei Zahlen, z. B. der Elastizitätsmodul und die Querkontraktionszahl, zur vollständigen Beschreibung des elastischen Verhaltens des Mediums ausreichen, braucht man bei einem Kristall ein System von 5 Zahlen. Durch Messen der Eigenfrequenzen kreisförmiger Stäbe und Platten aus einkristallinem Eis wurde das vollständige System der elastischen Koeffizienten im Temperaturbereich zwischen  $-2^\circ\text{C}$  und  $-30^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Eigenfrequenzen liegen zwischen 1 und

100 kHz. Die Einkristalle waren bis zu 25 cm lang, ihre Homogenität wurde optisch geprüft. Bei Frequenzen um 10 kHz wurde eine Dispersionsstufe der elastischen Koeffizienten des Eises nachgewiesen, die einem Relaxationsprozeß im Eis zugeordnet werden kann.

G. MACK, Tübingen: *Röntgenpräzisionsuntersuchungen an Germanium-Einkristallen und an legierten Germanium-Indium-pn-Übergängen.*

Für manche Röntgenpräzisionsuntersuchungen ist die Methode nach Kossel und van Bergen besonders geeignet, bei der die Messung des Bragg'schen Winkel  $\vartheta$  zurückgeführt wird auf die Messung eines kleinen Winkels  $\Delta\varphi$ . Man wählt dabei die Wellenlänge so, daß die Reflexionen an zwei Netzebenen, die den Winkel  $\psi$  einschließen, nahezu zusammenfallen:

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} - \left( \frac{\psi}{2} + \Delta\varphi \right).$$

Die Genauigkeit der Gitterkonstantenmessung an reinem Ge beträgt  $10^{-5}$ , wobei die Brechungskorrektur nach Hönl berücksichtigt wurde. — An legierten Ge-In-pn-Übergängen treten Gitteraufweitungen und andere Gitterstörungen auf. Die Proben wurden vom Germanium zum Indium hin abgeätzt und die Lage der Störungen bezüglich der pn-Grenze lokalisiert.

E. FELDTKELLER, Stuttgart: *Zum Energieumsatz bei Röntgenphotochemie in KBr-Kristallen.*

Fällt Röntgenstrahlung auf Materie, so wird ein Teil ungeschwächt hindurchgehen, ein Teil wird gestreut und der Rest absorbiert. Die absorbierte Energie wird zum Teil durch Bildung von Störzentren und darin stattfindende Elektronenprozesse photochemisch gespeichert, zum Teil durch Photolumineszenz (optische Elektronenübergänge) wieder ausgestrahlt. Der Rest wird durch Stoßprozesse und strahlungslose Übergänge in Wärme umgesetzt. Während bei Metallen die absorbierte Energie zu 100 % in Wärme umgesetzt wird, spielen bei Ionkristallen auch photochemische Prozesse und Photolumineszenz eine Rolle. Am Beispiel des KBr wurde nachgewiesen, daß die absorbierte Energie zu 90 % in Wärme umgesetzt wird. Der KBr-Einkristall war zur Messung im Vakuum an einem Thermoelement aus Konstantan-Tellur aufgehängt. Die Intensität der Röntgenstrahlung wurde bestimmt, indem der KBr-Kristall durch ein Blei-Plättchen ersetzt wurde. Bei „hydrierten“ KBr-Kristallen ist die Wärmeausbeute am Anfang nur 87 %, nähert sich aber im Laufe der Bestrahlung dem 90 %-Wert für einen reinen KBr-Kristall.

M. KELLER, Tübingen: *Elektroneninterferometrische Messung des inneren Potentials von Festkörpern.*

Das elektronenoptische Biprisma wird als Elektronen-Interferometer zur Bestimmung des inneren Potentials von Festkörpern benutzt. Die Strahlspannung beträgt 55 kV. Der Elektronenstrahl wird durch das Biprisma in zwei kohärente Teilstrahlen aufgespalten, die genau wie in der Lichtoptik nach ihrer Wiedervereinigung ein charakteristisches Streifensystem bilden. Wird in einen Strahl eine Folie eingebracht, so ist der Gangunterschied der beiden Wellenzüge gegenüber der ursprünglichen Anordnung verschieden und das Streifensystem ist gegenüber dem ursprünglichen verschoben. Aus der Versetzung der Interferenzstreifen ergibt sich das innere Potential zu 24 V in amorphem Kohlenstoff. Es ist höher als in Diamant (21 V) und Graphit (12 V). [VB 918]

## Dermolekulare Mechanismus von Relaxations- und Transportvorgängen in Festkörpern

„The Molecular Mechanism of Rate Processes in Solids“ war das Thema einer von der Faraday Society gemeinsam mit der Niederländischen Chemischen Gesellschaft in Amsterdam vom 15.–18. April 1957 abgehaltenen Diskussionstagung. Seit dem Bestehen der Faraday Society (1903) war dies die erste Tagung der Gesellschaft, die außerhalb Englands auf dem Kontinent stattgefunden hat. 21 Beiträge wurden von etwa 180 Teilnehmern aus Holland, England, Deutschland, Frankreich, Schweiz, Italien, Belgien und Australien diskutiert.

Das Symposium wurde durch C. J. F. Böttcher (Leyden) eingeleitet, der den Diskussionsgegenstand unterteilte: in

1. Mechanische und dielektrische Relaxationserscheinungen,
2. Transportvorgänge, bei denen das Kristallgitter entweder erhalten bleibt oder im Verlauf von Modifikationsänderungen bzw. chemischen Reaktionen umgewandelt wird.

Es liegt auf der Hand, daß Gitterfehlordnungen für den Ablauf dieser Vorgänge entscheidend sind. Drei Typen von Fehlordnungen wurden in einem Referat von J. S. Koehler und F. Seitz (Illinois) unterschieden: 1. Punkt-Fehlstellen, hauptsächlich Leerstellen und Zwischenstellen; 2. Lineare Fehlstellen, Versetzungen

(Kanten- und Schraubenversetzungen); 3. Planare Fehlstellen, Grenzflächen zwischen verschiedenen orientierten Kristallen.

Während die Entstehung von Punkt-Fehlstellen und deren Einfluß auf Geschwindigkeitsvorgänge in Ionkristallen weitgehend untersucht ist, sind die Verhältnisse in Metallen weniger klar. Aufschlußreich sind z. B. Widerstandsmessungen an dünnen Gold-Drähten<sup>1)</sup>, die rasch von hohen Temperaturen abgeschreckt wurden. Dadurch werden die thermisch entstandenen Fehlstellen (Leerstellen) eingefroren; z. B. beträgt bei  $960^\circ\text{C}$  der Atombruch der Fehlstellen  $10^{-4}$ , die Aktivierungsenergie zu ihrer Erzeugung 1,0 eV (23 kcal/mol). In der Nähe von Zimmertemperatur können die Fehlstellen mit einer Aktivierungsenergie von 0,7 eV getempert werden. In diesem Fall gelingt also eine besonders übersichtliche Trennung der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion (1,7 eV) in einen Anteil zur Erzeugung der Fehlstellen und einen zur eigentlichen Bewegung.

Da Versetzungen sich in Festkörpern bewegen können, spielen sie bei mechanischen Relaxationserscheinungen eine wichtige

<sup>1)</sup> J. E. Bauerle, C. E. Klabunde u. J. S. Koehler, Physic. Rev. 102, 1182 [1956].

Rolle. Auch Diffusion und elektrische Leitfähigkeit werden beeinflusst, einmal durch die größere atomare Unordnung an Versetzungen, zum anderen dadurch, daß lineare Fehlstrukturen während ihrer Bewegung im Kristall Punkt-Fehlstellen erzeugen oder vernichten können. Die Untersuchung planarer Fehlstellen ist noch in den Anfängen.

Wiederholt kam bei der Konferenz zum Ausdruck, daß die Berücksichtigung einzelner Fehlstellen oder Versetzungen nicht ausreicht, daß vielmehr ihre gegenseitige Beeinflussung und ihre Wechselwirkung mit benachbarten Atomen oder mit elektronischen Fehlstellen (z. B. *excitons* = Elektronen, die im elektrostatischen Feld positiver Löcher gebunden sind), also kooperative Wirkungen für Vorgänge im Festkörper, nicht zuletzt auch für chemische Veränderungen innerhalb von Kristallen von größter Bedeutung sind. *F. C. Frank* (Bristol) zeigte dies durch folgendes Beispiel: selbst bei einer verhältnismäßig niedrigen Dichte der Versetzungen von etwa  $10^6$  cm/cm<sup>3</sup> befinden sich in der Nähe der Versetzung pro cm<sup>3</sup> bis zu  $10^{16}$  Gitterpunkte, deren Symmetrie mehr oder weniger verändert ist. In stark gestörten Kristallen kann diese Zahl noch um einen Faktor  $10^5$  größer sein. Übrigens können solche Versetzungen nach einer kürzlich von *Mitchell*<sup>2)</sup> angegebenen Methode durch Abscheidung von kolloidalem Gold sichtbar gemacht werden, indem man z. B. Gold(II)-chlorid in Alkalihalogeniden eindiffundieren läßt. Die Existenz von Versetzungen ist nunmehr im wahrsten Sinne des Wortes „dekoriert“ worden. Nach *A. R. Ubbelohde* (London) müssen kooperative Wirkungen von Fehlstellen in Ionenkristallen (z. B. AgCl, KCNS) auch zur Erklärung des steilen Anstiegs der Leitfähigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes herangezogen werden (*pre-melting*).

Die theoretische Berechnung von Fehlordnungsennergien (Leerstellen) in Alkalihalogeniden auf Grund des *Born-Mayer*-Modells ist von *F. G. Fumi* (Palermo) weiter verfeinert worden, indem elastische Störungen in der Nähe der Fehlstelle und die Abstößeenergie entfernter Gitternachbarn berücksichtigt wurde.

Aufschlüsse über Fehlordnung in Kristallen können aus Untersuchungen der Thermokraft erhalten werden. In einem Beitrag von *A. B. Lidiard* (Harwell) wurde über eine Theorie zur Thermospannung von Ionenkristallen berichtet und an Messungen mit AgBr geprüft. Die Thermospannung setzt sich zusammen aus: 1. einem Anteil, der von dem thermischen Diffusionspotential innerhalb des Salzes herrührt (*heat of transport* der Fehlstelle) und 2. aus einem Beitrag auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Kontaktpotentials Metallelektrode/Kristall (Bildungsentropie der Fehlstelle).

Die Diskussion über Relaxationsvorgänge wurde mit einem theoretischen Beitrag von *H. C. Brinkman* (Delft) eröffnet, der diese als Diffusionsprozeß behandelte. *A. Seeger* (Stuttgart) diskutierte den sog. *Bordoni-Effekt*, d. h. das Auftreten von Maxima bei der inneren Reibung von flächenzentrierten Metallen im Gebiet tiefer Temperaturen (35–100 °K bei konstanter Frequenz  $\sim 3 \cdot 10^4$  c/s). Nach *Seeger* beruht die Erscheinung darauf, daß in Versetzungen paarweise Knicke mit entgegengesetzten Richtungen gebildet werden. Die dielektrische Relaxation in festen Halogenwasserstoffen (*R. H. Cole*, Brown University) und in Alkalihalogeniden (*J. S. Dryden*, Chippendale, Australien) wurde im Zusammenhang mit Umordnungserscheinungen bei Phasenübergängen bzw. Fehlordnung durch fremdwertige Kationen diskutiert.

Erhebliches Interesse fand ein Beitrag von *H. Gränicher* und *A. Steinemann* (Zürich) zur dielektrischen Relaxation und Leitfähigkeit von Eis-Kristallen. Die statische Dielektrizitätskonstante von reinem Eis ( $\sim 100$ ) beruht auf Protonenübergang bei Molekeln, zwischen denen doppelt besetzte Bindungen vorhanden sind ( $-\text{OH}\cdots\text{HO}-$ , siehe Fehlordnungsmodell von *Bjerrum*<sup>3)</sup>). Die Theorie wurde auch auf Mischkristalle mit HF ausgedehnt, bei denen je nach der HF-Konzentration Protonenübergang an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen oder ein Rotationsmechanismus an „*vacant bonds*“ ( $-\text{O}\cdots\text{O}-$ ) eintritt. In einem Diskussionsbeitrag wies *M. Eigen* (Göttingen) darauf hin, daß die Protonenbeweglichkeit im Eis um 2 Größenordnungen größer ist als im Wasser.

*J. Volger* (Eindhoven) berichtete über dielektrische Verlustmessungen an Quarzkristallen bei tiefen Temperaturen. Die beobachteten „*peaks*“ auf  $\tan\delta/T$ -Kurven beruhen auf Fehlstellen, z. B. F-Zentren. Bemerkenswert ist, daß die Aktivierungsenergie dieser Relaxationsvorgänge viel kleiner ist (0,1 eV) als sonst bei Vorgängen in Festkörpern üblich.

Diffusionsvorgänge in Festkörpern wurden in einer Übersicht von *J. Crank* (Maidenhead) behandelt, der auf einige Unsicherheiten hinwies, u. a. 1. Verwendung von chemischen Potentialen, die sich auf Gleichgewichtszustände beziehen, obwohl die Kristalle besonders hinsichtlich der Fehlstellen im allgemeinen nicht im Gleichgewicht sind, 2. Auftreten von Poren, die bis zu 40 % des

Diffusionsquerschnittes ausmachen können, 3. Korrelation zwischen aufeinander folgenden Sprüngen eines Atoms oder einer Fehlstelle. Dieser Zusammenhang wurde auch von *Y. Haven* (Eindhoven) hervorgehoben, der für verschiedene Gittertypen Korrelationskoeffizienten berechnet hat. *A. R. Ubbelohde* (London) machte darauf aufmerksam, daß es analog zu der Persistenz der Geschwindigkeiten in der kinetischen Gastheorie, eine „Persistenz der Aktivierungsenergie“ gibt, dann nämlich, wenn die Aktivierungsenergie von dem aktivierten Atom nicht genügend rasch abgegeben werden kann. Im Fall der Diffusion über Zwischenstellen würde dies eine Erhöhung des Transportes bewirken, da das noch teilweise aktivierte Atom immer benachbarte Zwischenstellen finden wird, auf die es übergehen kann. Andererseits ist es bei einem Leerstellen-Mechanismus unwahrscheinlich, daß die Struktureinheit, die gerade aktiviert worden ist, wiederum eine Leerstelle in der Vorwärtsrichtung antrifft. Die Tendenz ist daher größer, in den Ausgangszustand zurückzugehen, so daß der Transport in diesem Fall vermindert wird.

*W. Jost* (Göttingen) untersuchte den Sintervorgang von AgJ, der durch die Beweglichkeit des langsamer diffundierenden Jod-Ions bestimmt wird. Anscheinend ist ein von *Kuczynski*<sup>4)</sup> an Metallen beobachteter Mechanismus auch hier maßgebend.

Die Besprechung von Transporterscheinungen in Festkörpern, in deren Verlauf sich das Gitter ändert, wurde von *J. H. de Boer* (Geleen) eingeleitet. Bekanntlich bildet sich die neue Phase durch Wachstum von Keimen, die ihrerseits an fehlgeordneten Stellen des Kristalls entstehen, sog. potentiellen Keimen oder Embryos (*germ nuclei*). Keimbildung und Keimwachstum wurde an Hand der Theorien von *Avrami*<sup>5)</sup> und *Hartshorne* diskutiert. Interesse fand u. a. der Hinweis, daß z. B. in AgJ oder  $\text{Ag}_2\text{HgJ}_4$  die Umwandlungsgeschwindigkeiten groß sind, während die Umwandlungen z. B. im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  langsam ablaufen. *De Boer* glaubt, daß hierfür die verschiedene Polarisierbarkeit der Ionen verantwortlich ist.

An Stelle von *W. G. Burgers* (Delft) berichtete *L. J. Groen* über die Umwandlungen des Zinns, die seit den klassischen Untersuchungen von *E. Cohen* über die Zinn-Pest gerade in Holland eingehend untersucht worden sind. Während bei der Umwandlung des weißen in graues Zinn das Wachstum dreidimensionaler Keime maßgebend ist, wird der erstmalig systematisch untersuchte Übergang des grauen in weißes Zinn durch die Keimbildungsgeschwindigkeit bestimmt. Eine eindeutige Entscheidung, ob die Umwandlung durch Diffusionsvorgänge einzelner Atome geschieht oder durch koordinierte Bewegung größerer Gruppen von Atomen (*Burgers-Mott trigger mechanism*) ist nicht möglich. Interessanterweise ergibt sich aus Dichtemessungen, daß keine der beiden Umwandlungen vollständig verläuft, sondern daß in jedem Fall etwa 1–2 % der Ausgangsphase erhalten bleiben.

*N. H. Hartshorne* (Leeds) illustrierte seine Untersuchungen über die Schwefel-Umwandlung durch einen Film, in dem gezeigt wurde, wie bei der  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung gewisse relative Orientierungen bevorzugt auftreten. Dies spricht dafür, daß es sich nicht um einen Verdampfungs-Kondensationsvorgang handelt, wie dies die früher beobachteten relativ hohen Aktivierungsenergien (25 kcal/mol  $\approx$  Sublimationsenergie) anzudeuten schienen, sondern um Platzwechselvorgänge.

Molekulare Vorgänge bei chemischen Reaktionen in Festkörpern wurden von *J. H. de Boer* nur kurz erwähnt, so etwa die Entwässerung von Aluminiumhydraten<sup>6)</sup>, oder die thermische Zersetzung von Dolomit-Kristallen<sup>7)</sup>, bei denen die Reaktionsprodukte orientiert zu den Ausgangskristallen entstehen. Eingehender wurde lediglich von *F. C. Tompkins* und *A. Young* (London) die Zersetzung von Aziden diskutiert. Hierbei hängt der Zersetzungs-vorgang nicht so sehr von der chemischen Reinheit der Substanzen ab, als vielmehr von der physikalischen Beschaffenheit der Kristalle. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Aggregation von Fehlstellen, die im Gegensatz zum  $\text{CaN}_3$  beim  $\text{KN}_3$  bereits vollständig ist, bevor die thermische Zersetzung beginnt.

Zwei Referate befaßten sich mit dem Einfluß von Fehlstellen, die durch Bestrahlung (Photonen, Elektronen, Neutronen) von Festkörpern entstehen (*thermal spikes*). Aus Temperversuchen ergibt sich (Alkalihalogenide: X- und  $\gamma$ -Strahlen; Germanium: Elektronen; Kaliumchromat, Hexabromäthan: Neutronen), daß die Diffusion zu normalen Gitterpunkten mit einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie ( $\sim 2$  kcal/mol) verbunden ist. Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß man es nicht nur mit einer Aktivierungsenergie zu tun hat, sondern eine kontinuierliche Verteilung von Aktivierungsenergien vorliegt. [VB 914]

<sup>4)</sup> G. Kuczynski, J. Metals 7, 169 [1949].

<sup>5)</sup> M. Avrami, J. Chem. Physics 9, 177 [1941].

<sup>6)</sup> J. H. de Boer, J. J. Steggerda u. P. Zwietering, Proc. Kon. Ned. Ak. van Wetensch. B. 59, 435 [1956].

<sup>7)</sup> R. A. W. Haul, Proc. Int. Symp. on the Reactivity of Solids, Gothenburg, 431 [1952].

<sup>2)</sup> D. J. Barber, K. B. Harwey u. J. W. Mitchell, Philos. Mag. Sci., im Druck.

<sup>3)</sup> N. Bjerrum, Dansk Mat. Fys. Medd. Nr. 1, 27, [1951].