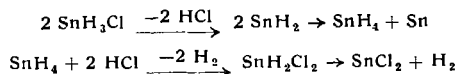


–100 und –50 °C gilt die Dampfdruckgleichung: $\log p [\text{Torr}] = -(1520,4/T) + 7,8381$. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt 6954 [cal]. Monochlorstannan ist erwartungsgemäß thermisch weniger stabil als das vergleichbare Monochlorgerman. Es zerfällt bei Zimmertemperatur in Sn, SnCl₂ und H₂, z. B. nach:



Eingegangen am 28. Dezember 1959 [Z 868]

- ¹⁾ A. Stock u. C. Somiesky, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 695 [1919]. –
²⁾ L. M. Dennis u. P. R. Judy, J. Amer. chem. Soc. 51, 2322 [1929].

Thio-unterbromige Säure

Über Säuren des Schwefels, XXV¹⁾

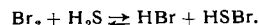
Von Privat-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
 und Dipl.-Chem. IRMA LÖWE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

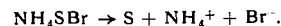
Thio-unterhalogenige Säuren waren bislang unbekannt. Wegen der verschiedenen Elektronegativitäten des Schwefels und der Halogene sollten H–S–Br und H–S–J den analogen Sauerstoffverbindungen insofern ähnlich sein, als dem Halogen darin eine positive Ladung zuzusprechen ist, während im Falle des Chlors die

Verhältnisse umgekehrt liegen müßten, ein H–S–Cl also im angegebenen Sinn polarisiert sein sollte.

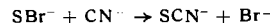
Wir fanden, daß elementares Brom in Chloroform oder Methylenchlorid unter schonenden Bedingungen mit H₂S reagiert:



Das Gleichgewicht kann durch Entfernen des HBr oder Zusatz von trockenem Ammoniak nach rechts verschoben werden. Mit NH₃ entsteht NH₄SBr. Dieses Ammoniumsalz der Thio-unterbromigen Säure ist bei tiefen Temperaturen beständig. In Wasser löst es sich zunächst klar auf, zerfällt dann aber rasch:



Der gleiche Zerfall findet beim Erwärmen des trockenen Salzes auf Raumtemperatur statt. Frische wässrige NH₄SBr-Lösungen reagieren mit Silbernitrat unter Bildung von Ag₂S, mit Kaliumcyanid nach



unter Bildung von Rhodanid. Das Ammoniumsalz der Thio-unterbromigen Säure entsteht direkt auf einem zweiten Weg: Brom bildet in Äther mit Ammoniak Bromamin neben unlöslichem, abfiltrierbarem Ammoniumbromid²⁾. Solche ätherischen Bromamin-Lösungen reagieren mit H₂S unter schonenden Bedingungen:



Ähnlich wurde Thio-unterjodige Säure (HSJ) erhalten.

Eingegangen am 28. Dezember 1959 [Z 864]

- ¹⁾ XXIV. Mitt.: M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber., im Druck. –
²⁾ W. Moldenhauer u. M. Burger, Chem. Ber. 62, 1615 [1929].

Versamlungsberichte

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

Berlin, 29. September bis 3. Oktober 1959

Auf dieser Tagung vom 29. September bis 3. Oktober 1959 in Berlin wurden 18 Hauptvorträge und 141 Kurzreferate gehalten.

Aus den Vorträgen:

P. DEBYE, Ithaca, New York: *Strukturbestimmung mittels Streustrahlung*.

Votr. erläuterte an zwei Beispielen, welche Aussagen über die Struktur eines Streumediums aus Messungen der Streustrahlung möglich sind. Aus der Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlung kann man z. B. auf die spezifische Oberfläche und die Kornverteilung eines Katalysators schließen. Da in der Regel die Korngröße groß gegen die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist, umfaßt die gestreute Intensität nur einen kleinen Winkel um den primären Strahl, d. h. es liegt Kleinwinkelstreuung vor. Aus der Intensitätsverteilung als Funktion des Winkels kann man eine Korrelationsfunktion ermitteln, die direkt ein Maß für die Porosität ist. Die Form des Intensitätsabfalls gibt noch Aufschluß, ob eventuell eine bevorzugte Lochgröße vorhanden ist.

Das zweite Beispiel sollte zeigen, wie man aus der beim Durchschreiten des kritischen Punktes eines Gases sowie des kritischen Lösungspunktes einer Flüssigkeitsmischung auftretenden kritischen Opaleszenz auf die Reichweite der Molekularkräfte schließen kann. Neuere Untersuchungen ergaben, daß die Intensitätsverteilung des dabei gestreuten Lichtes stark unsymmetrisch im Sinne einer Vorwärtsstreuung ist. Aus der räumlichen Verteilung der Streustrahlung und der Abhängigkeit der Intensität von der Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt kann man eine Korrelationslänge errechnen, die Rückschlüsse auf den Verlauf der Molekülkräfte mit dem Abstand der Moleküle gestattet. Bei kleinen Molekülen erstreckt sich das zu untersuchende Temperaturintervall jedoch nur einige Hundertstel Grad um den kritischen Punkt.

R. BERMAN, Oxford: *Heat Transport in Solids: The Quest for a Perfect Crystal*.

Die von Peierls in den 30er Jahren aufgestellte Theorie der Wärmeleitung durch Gitterschwingungen sagte einen exponentiellen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur voraus. Die wenigen experimentellen Prüfungen dieser Theorie zeigten zum Teil starke Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit; lediglich Messungen an Saphir und festem Helium bestätigten sie in einem größeren Temperaturintervall. Der Grund hierfür ist, daß bei tiefen Temperaturen die Streuung der Photonen an den Gitterfehlern und Grenzflächen die in der Peierlsschen Theorie nur berücksichtigte gegenseitige Wechselwirkung der Photonen immer mehr überwiegt, so daß die thermische Leitfähig-

keit mit abnehmender Temperatur ein Maximum durchläuft und schließlich bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt auf Null abfällt. Zu diesen Gitterfehlern zählen auch bei nicht monoisotopen Kristallen die durch die statistische Verteilung der verschiedenen Isotope hervorgerufenen Massenschwankungen. Dieser Isotopeneffekt wurde vom Votr. an LiF mit verschiedenen Konzentrationen an ⁶Li bzw. ⁷Li untersucht. Es ergab sich, daß wirklich die Isotopenzusammensetzung der Elemente, aus denen der Kristall aufgebaut ist, die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen um das Vielfache verändern kann.

Leiter und Halbleiter

F. CAMMERER, München: *Zum Leitungsmechanismus bei flüssigem Quecksilber*.

Beim Abbremsen einer zirkulären Strömung von Quecksilber wird dadurch ein Strom erzeugt, daß sich die Beiträge der in eine Strömungsschicht von den Nachbarschichten hereindiffundierenden Elektronen nicht völlig herausheben. Die Theorie liefert einen um einen Faktor 25 größeren Effekt, so daß vermutlich ein großer Teil der Leitfähigkeit in Hg auf Löcherleitung mit derselben freien Weglänge wie die Elektronen zurückzuführen ist. Auch Halleffekt Messungen deuten darauf hin.

H. GRÜNDIG, Göttingen: *Leitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden*.

An sehr hoch gereinigten KCl-Kristallen (Konzentration von zweiwertigen Störstellen < 10⁻⁸) wurde die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitung σ bis herab zu 50 °C gemessen. Durch Vergleich der $\ln \sigma \cdot \frac{1}{T}$ -Kurve mit der von weniger reinen Kristallen ergab sich, daß die angegebenen Reinheitsgrade nötig sind, um im Temperaturgebiet unterhalb der Eigenleitung reine Ionenwanderung über Kationenlücken mit einer Aktivierungsenergie von 0,77 eV zu erhalten. Die stärkere Temperaturabhängigkeit der weniger reinen Kristalle wird als der Einfluß einer Assoziation der Kationenlücken an die zweiwertigen Fehlstellen gedeutet und aus der Differenz zur Temperaturabhängigkeit der sehr reinen Kristalle eine Bindungsenergie der Assoziate von 0,52 eV errechnet.

G. RÖMELT, D. GEIST und W. SCHLABITZ, Köln: *Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Gittersuszeptibilität von InAs und InSb*.

Bei den n-leitenden III-V-Verbindungen InAs und InSb ist es auf Grund des großen Beitrags, den schon geringe Elektronen- oder Löcherkonzentrationen zur magnetischen Gittersuszeptibilität liefern, sehr schwierig, deren Temperaturunabhängigkeit zu

ermitteln. Da extrem reine, d. h. trägerfreie und stöchiometrisch einwandfreie Präparate (wie sie z. B. von Ge und Si zur Verfügung stehen), nicht vorhanden sind, muß die Elektronenkonzentration soweit erhöht werden, bis man in den Gültigkeitsbereich der Fermi-Statistik kommt, die aussagt, daß die Elektronenssuszeptibilität temperaturunabhängig ist. Die Messungen zeigten, daß beim Erreichen einer Konzentration von $3 \cdot 10^{18}$ Elektronen die Suszeptibilität von einer weiteren Steigerung der Elektronenkonzentration unabhängig wurde und die gemessene Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität also dem Gitter zugeschrieben werden konnte und nicht mehr den freien Trägern. Für InAs und InSb erhielt man analog den Ergebnissen an Si und Ge bei 90 °K eine höhere diamagnetische Gittersuszeptibilität als bei 300 °K.

R. WEBER und H. WEISS, Erlangen: *Elektronenbeweglichkeit und Widerstandsänderung in n-leitendem InSb*.

Bei den Versuchen wurde darauf geachtet, daß durch geeignete Wahl der Elektrodenform und der in der (1,-1,1)-Richtung geschnittenen InSb-Proben eine homogene Störstellenverteilung erzielt wurde. Längs- und Quereinhomogenitäten konnten, wie die Reproduzierbarkeit der Messungen an verschiedenen Proben zeigte, vermieden werden. Die Elektronenbeweglichkeit von $7,6 \cdot 10^4$ cm² V⁻¹ sec⁻¹ bei der Eigenleitung sank auf $0,85 \cdot 10^4$ cm² V⁻¹ sec⁻¹, wenn der Störstellengehalt $6 \cdot 10^{18}$ betrug. Die Widerstandsänderung $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$, die ein zur (111)-Richtung senkrechtes Magnetfeld von 10^4 Gauß hervorrief, betrug 52 % um bei einem Störstellengehalt von $6 \cdot 10^{18}$ auf weniger als 1 % abzusinken. Vortr. führte dies im wesentlichen auf den gemischten Leitungsmechanismus zurück (Messungen bei Zimmertemperatur).

Kristallstruktur und Gitterfehler

A. FAESSLER und M. FICKER, München: *Über die Art der Bindung in den AlIII-PV-Verbindungen*.

Vortr. (M. Ficker) berichtete über Messungen des K_α-Dubletts des Phosphors in den Verbindungen BP, AlP, GaP und InP. Gegenüber dem K_α-Dublett des elementaren Phosphors erwies es sich mit steigendem Atomgewicht der AlIII-Elemente als immer mehr verschoben. Die Verschiebungen lagen durchweg weit außerhalb der Fehlergrenzen und erlaubten es, Aussagen über den Ladungszustand des Phosphors in den angegebenen Verbindungen zu machen. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Anteil der Ionenbindung in den AlIII BV-Verbindungen, die scheinbare homöopolare Bindung zeigen, erheblich ist, der Phosphor also eindeutig negativ ist.

B. REUTER und J. JASKOWSKY, Berlin: *Li⁺ (V³⁺ V⁴⁺) O₄, ein neuer Spinelltyp mit Valenzhalbleitereigenschaften*.

Dem Vortr. ist es erstmals gelungen, einen I-III-IV-Spinell, Li⁺ (V³⁺ V⁴⁺) O₄, herzustellen, dessen Gitterkonstante röntgenographisch zu 1,2 Å ermittelt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit ist hoch und wurde mit 10^{-2} Ω⁻¹ cm⁻¹ angegeben. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Vanadinspinell-Mischkristallen, die auf den Oktaederplätzen neben V³⁺ und V⁴⁺-Ionen zum Ladungsausgleich zusätzlich die entsprechenden zweiwertigen Metallionen haben, sind im Li⁺ (V³⁺ V⁴⁺) O₄ die Oktaederplätze ausschließlich mit V³⁺ und V⁴⁺ im Verhältnis 1:1 besetzt. Durch Mischkristallbildung vom Typ Mg²⁺ Li⁺ (V_x⁴⁺ V_{2-x}³⁺) O₄ konnte dieses Verhältnis zwischen 1:1 und 1:0 verändert werden. Die spezifische Leitfähigkeit, die Aktivierungsenergie und die Thermokraft wurden in Abhängigkeit vom Verhältnis V³⁺:V⁴⁺ gemessen. Mit zunehmender Konzentration der V⁴⁺-Ionen steigt die spezifische Leitfähigkeit im Mg V₂O₄-LiV₃O₄ exponentiell an ($\sigma \approx e^{-\frac{c(V^{4+})}{KT}}$). Messungen der Aktivierungsenergie sollten Aufschluß über den nichtlinearen Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit geben. Da das Sauerstoff-Gitter – wie röntgenographisch gezeigt wurde – ungestört bleibt, scheint für das Verhalten der Thermokraft, der spezifischen Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie nur die Kationenverteilung maßgebend zu sein.

E. BRÜCHE, J. DEMNY, H. POPPA, O. RANG, K. J. SCHULZE, Mosbach: *Fehler in Gold-Einkristallen*, und K. J. SCHULZE, Mosbach: *Verhalten von Blattgold bei Erwärmern an Luft*.

Durch das Ausschlagen von Blattgold zu Folien von weniger als 0,1 µ Dicke wurden praktisch Einkristallbereiche erzeugt, die zunächst mit der (100)-Ebene parallel zur Ebene des Blattgoldes orientiert sind. Durch Erwärmen auf 400–500 °C kristallisieren die Bereiche so um, daß jetzt die (111)-Ebene in der Ebene des Blattgoldes liegt. An Folien beider Orientierungsrichtungen wurde in einem Film das elektronenmikroskopisch sichtbar gemachte Wandern von Versetzungen und Stapelfehlern, sowie ihre Reak-

tionen miteinander sichtbar gemacht. (Die Diskussion ergab, daß die Deutung der Aufnahmen im Einzelnen noch nicht voll gesichert erscheint.)

H. RIEGER und K. SEILER, Stuttgart: *Ausscheidungen von Kupfer in Silicium*.

Es wurde die Ausscheidung von Cu, das bei hoher Temperatur in Silicium eindiffundiert, in Abhängigkeit von der Abschreckgeschwindigkeit und Sättigungstemperatur gemessen. Die Ausscheidungen entlang den Versetzungen und an Fehlstellenagglomeraten waren umso kräftiger, je kleiner die Abschreckgeschwindigkeit und je höher die Eindiffusionstemperatur gewählt war. Die durch das Ätzbild sichtbar gemachten Ausscheidungen waren kristallographisch orientiert und zeigten zum Teil dendritisches Wachstum längs und quer zur Versetzungslinie. Die punktförmig angeordneten Ausscheidungen hinter bewegten Versetzungslinien und in abgeschreckten Proben wurden als Ausscheidungen an einzelnen Fehlstellen bzw. Agglomeraten gedeutet.

R. BÄUERLEIN, Erlangen: *Erzeugung von Frenkel-Defekten und Bestimmung ihrer Bildungsenergie in den III-V-Verbindungen InAs, InP und GaAs durch Elektronenbeschuß*.

Untersucht wurden Sperrschichtelemente; die Elektronenenergie konnte kontinuierlich zwischen 50 und 500 keV geregelt werden, die Dosisleistung betrug $6,2 \cdot 10^{13}$ bis $6,2 \cdot 10^{14}$ Elektronen cm⁻² sec⁻¹ ($= 10^{-4}$ – 10^{-5} A cm⁻²). Die Experimente ergaben, daß es bei einer Elektronenenergie von 118 keV in InP zu Frenkel-Defektbildung (ein Phosphor-Atom wird durch das stoßende Elektron auf einen Zwischengitterplatz geschossen, so daß ein Leerstellen-Zwischengitterpaar = Frenkel-Defekt entsteht) kam. Die Verlagerungsenergie läßt sich unter Berücksichtigung des relativistischen Verhaltens der Elektronen aus den Gesetzen der Energieübertragung beim Stoß zweier Teilchen einfach berechnen. Die Rechnungen ergaben für einen „Phosphor“-Frenkel-Defekt in InP eine Bildungsenergie von 9,25 eV, für einen „Arsen“-Frenkel-Defekt in InAs 9,35 eV. Da die Atomgewichte von Ga und As im Gegensatz zu den Atomgewichten von In und P nahe beieinander liegen, sind im GaAs schon bei geringer Veränderung der Primärenergie der Elektronen zwei verschiedene Arten von Frenkel-Defekten zu erwarten. Bei einer Primärenergie der Elektronen von 236 keV und 267 keV kam es zur Frenkel-Defektbildung. Zur Bildung eines „Gallium“-Frenkel-Defektes werden dementsprechend 9,1 eV und zur Bildung eines „Arsen“-Frenkel-Defektes 9,5 eV benötigt. Die von Ge und Si her bekannten Werte liegen in der gleichen Größenordnung.

P. AVERBUCH und W. MÜLLER-WARMUTH, Grenoble: *Untersuchungen von kalt bearbeiteten Kupferproben mit magnetischer Kernresonanz und Röntgenstrahlung*.

Stört man die kubische Symmetrie des Kupfergitters durch innere Spannungen, so tritt am Ort der Kerne ein elektrischer Feldgradient auf. Dieser ist mit dem mechanischen Spannungstensor durch die materialbedingte Größe ϵ (Anti-shielding-Faktor) verknüpft. Die Größe des Feldgradienten wurde durch Messung der Aufspaltung beziehungsweise Verbreiterung von magnetischen Kernresonanzen bestimmt. Durch Untersuchung der Profile der Röntgenreflexe nach Warren und Averbuch wurde die Verteilung der Fehlordnung im Kristall bestimmt. Im Gegensatz zu Bloemberger, der für Kupfer $\epsilon = 60$ fand, wurde aus den vorliegenden Messungen $\epsilon = 0,25$ ermittelt. Als Proben dienten Feilspäne geringen Bearbeitungsgrades.

Hochfrequenzspektroskopie

B. ELSCHNER, Jena: *Doppelresonanzversuche mit dem (SO₃)₂NO²⁻-Anion*.

Beim (SO₃)₂NO²⁻-Anion, das in wäßriger Lösung als freies Radikal vorliegt, sind im schwachen Magnetfeld (20 Gauß) die Elektronen- und Kernspins des Stickstoffs nicht entkoppelt und die Energie-Niveaus spalten in 6 Terme auf. Es wurde zunächst ein HF-Übergang (4 → 3) bei 15 MHz in Absorption beobachtet. Strahlte man gleichzeitig den Übergang (5 → 3) bei 50 MHz stark ein, so müssen im Endeffekt die Besetzungsstrahlen der Terme 5 und 3 gleich werden und der Übergang (4 → 3) erscheint in Emission. Der Übergang von Absorption zur Emission und die zugleich auftretende weitere Aufspaltung der Terme 3 und 5 (sie sind ja jetzt nicht mehr unabhängig) wurde diskutiert.

R. HONERJÄGER und T. TORRING, Berlin: *I-Dubletts der Isotopen HCN-Molekeln*.

Im Frequenzbereich von 7000 bis 26000 Hz wurden 30 neue 1-Typ-Dublett-Übergänge der Isotopen Molekeln H¹²C¹⁴N, H¹³C¹⁴N, H¹²C¹⁵N, D¹²C¹⁴N, D¹³C¹⁴N und D¹²C¹⁵N gemessen. Beim H¹²C¹⁴N und D¹²C¹⁴N wurden erstmalig die Übergänge bei dreifach

und bei $H^{12}C^{14}N$ auch bei fünffach angeregten Knickschwingungen gefunden. Hieraus ließ sich ein präziser Wert für die bisher nur wenig genau bekannte Rotationseschwingungskonstante ableiten.

A. MANN, New York: *Mikrowellensonde zum Studium der Rekombination von atomarem Wasserstoff.*

Es wurde eine Methode erarbeitet, die es gestattet, aus der Breite der Absorptionslinie im Mikrowellengebiet die Konzentration von atomarem Wasserstoff in einem teilweise dissoziierten Wasserstoffgas zu messen. Die hauptsächlich experimentelle Schwierigkeit war die erforderliche Frequenzkonstanz des Mikrowellenspektrographen von 10^{-7} . Es soll jetzt die Abklingkonstante k der nach der Kinetik $\frac{d[H]}{dt} = k \cdot [H]^2 \cdot [H_2]$ verlaufenden Wasserstoff-Rekombination gemessen werden. Die gewählten Konzentrationen an atomarem Wasserstoff sind so klein, daß die Konzentration an H_2 , das als 3. Stoßpartner zur Impulsaufnahme bei der Rekombination fungiert, praktisch konstant ist.

J. GROHMANN, K. H. HELLWEGE, S. HÜFNER und H. G. KAHLE, Darmstadt: *Zeeman-Effekt des dreiwertigen Erbium im kristallinen Äthylsulfat und -chlorid, sowie Zeeman-Effekt und Hyperfeinstruktur des dreiwertigen Holmium im kristallinen Äthylsulfat bei tiefen Temperaturen.*

Vortr. berichtete über die experimentelle und theoretische Untersuchung des Zeeman-Effekts, der im sichtbaren Spektralgebiet liegenden Absorptionsspektren der Seltenen Erden Holmium und Erbium, bei der Temperatur des flüssigen Heliums. Er und Ho lagen vor als $Me(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$, $MeCl_3 \cdot 6 H_2O$ und $Me(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$. Der Effekt zeigte eine starke Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallachsen. Der Aufspaltungsfaktor betrug maximal $7,71 \pm 0,05$ und ist wohl der größte, der bis jetzt an einer festen Substanz gemessen wurde. Die Lande'schen g-Faktoren für den Grundterm und für mehrere angeregte Terme wurden ebenso wie die J-Werte soweit möglich ermittelt. Die g-Werte lagen zwischen 1,03 ($HoCl_3 \cdot 6 H_2O$) und 1,68 ($ErCl_3 \cdot 6 H_2O$). Beim Element Erbium wurde der Anteil der Elektronen an der spezifischen Wärme und die magnetische Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen (Magnetfeld senkrecht oder parallel zur sechszähligen Inversionsachse beim $Er(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$) aus den spektroskopischen Daten berechnet. Eine Kernhyperfeinstruktur mit acht Komponenten entsprechend dem Wert des Kernspins $I = 7/2$ für das einzige stabile Isotop ^{165}Ho konnte aus einigen Linien des Absorptionsspektrums ermittelt werden.

Lumineszenz, Photoleitung

F. BAUMANN, Göttingen: *Photoeffekt an Metallschichten bei tiefer Temperatur.*

Es wurde der äußere Photoeffekt und gleichzeitig der Widerstand an Pb-, Sn- und Bi-Proben gemessen, die durch abschreckende Kondensation auf Quarzplatten aufgebracht wurden. Der licht-elektrische Effekt nimmt für alle Wellenlängen mit zunehmender Temperatur ab. Diese Tatsache wird durch das mit der Erholung verbundene Verschwinden von Gitterfehlern gedeutet, die als dritter Stoßpartner zur Aufnahme des Impulses bei der Absorption eines Lichtquants durch ein Elektron fungieren sollen.

K. W. BÖER, S. OBERLÄNDER, J. VOIGT, H. BERGER, E. A. NIEKISCH und J. AUTH, Berlin: *Physikalische Eigenschaften von CdS-Einkristallen.*

K. W. Böer berichtete über plasmaähnliche Raumladungserscheinungen in CdS-Einkristallen, die dem Kathodenfall einer Niederdruckgasentladung sehr ähnlich sind. Da die Kenntnis des Feldverlaufs in Halbleitern für eine sinnvolle Aussage über Hall-Konstante, Elektronenkonzentration, Trägerbeweglichkeit usw. ausschlaggebend ist, wurde der Franz-Effekt als elektrooptische Methode benutzt, um den Feldverlauf sichtbar zu machen. Der vorgeführte Film zeigte deutlich, daß das Gebiet maximalen Feldes ringförmig um die Kathode liegt. Der restliche Raum ist praktisch feldfrei. Der üblicherweise lineare Feldverlauf, der für Kristalle ohne Verarmungsrandschicht und einwandfreien stöchiometrischen Aufbau angenommen wird, ist hier nicht vorhanden. Die Schwingungen der Raumladung, die mit den laufenden Schichten einer Gasentladung verglichen werden können, ließen sich gut beobachten. Zur Erklärung des Feldverlaufs wird eine in der Nähe des Leitfähigkeitsbandes liegende, als Donator wirkende Termgruppe angenommen, die durch das Feld angeregt werden kann.

H. Berger referierte über die elektrische Leitfähigkeit von CdS-Aufdampfschichten. Die bei Zimmertemperatur auf Quarzglas (das mit aufgedampften Goldelektroden versehen war) aufgedampften CdS-Schichten waren 0,1 bis 2 μ stark. Die Schichten zeigten hohe Dunkelleitfähigkeit, deren Temperaturabhängigkeit

bis 140 °C reproduzierbar gemessen werden konnte. Weitere Temperaturerhöhung brachte eine irreversible Abnahme der Leitfähigkeit um 2 bis 3 Größenordnungen. Eine Temperaturerhöhung auf über 290 °C brachte eine weitere irreversible Abnahme der Leitfähigkeit um acht Größenordnungen gegenüber der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur. Der beim Aufdampfen zustande kommende Cd-Überschuß soll bei > 290 °C wieder herausdampfen und damit für die starke Abnahme der Leitfähigkeit oberhalb 290 °C verantwortlich sein, während der erste Abfall der Leitfähigkeit bei Temperaturen > 140 °C mit der Rekombination der normalen Gitterfelder erklärt wird.

Den photo-magnetoelektrischen (PEM)-Effekt an CdS-Einkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchte J. Auth. Der Kristall wurde mit UV-Licht erregt; senkrecht zur Bestrahlungsrichtung wirkte das Magnetfeld. Die erzeugte PEM-Spannung und die Photoleitfähigkeit wiesen im Bereich von 130 °K bis 400 °K bei 250 °K ein Maximum auf. Der aus den Messungen berechnete PEM-Strom besitzt im allgemeinen ein Maximum bei 200 °K. Die Abhängigkeit des PEM-Stromes von der Intensität der Anregung war je nach Kristall linear bis superlinear. Nach Ausheizung bei 400 °K zeigte der PEM-Effekt einen irreversiblen Rückgang, der sich auf den gesamten Temperaturbereich erstreckte.

H. F. GRIMMEISS, Aachen: *p-n-Photoeffekt und p-n-Lumineszenz in GaP.*

Die durch den jeweiligen Phosphor-Dampfdruck bestimmte Unstöchiometrie in GaP ermöglicht die Bildung von p-n-Übergängen. Es wurde die Photospannung als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge gemessen. Diese zeigte zwei Maxima, von denen eines auf der langwelligen Seite der Absorptionskante liegt. Dieses zweite Maximum wird durch einen Zweistufenprozeß über einen schon thermisch besetzten Acceptorterm erklärt. Die an den gleichen Proben beobachtete p-n-Lumineszenz bei Stromdurchgang hatte wiederum zwei Maxima. Hieraus und an Hand von Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Termschema für zusatzfreies GaP aufgestellt.

Oberflächen, Elektronenemission

W. HELLENTHAL, Münster: *Messung der Curie-Temperatur von Nickel-Aufdampfschichten mittels der H-F-Permeabilität.*

Unterhalb des Curie-Punktes ist die H-F-Permeabilität von Ferromagneten von der Richtung eines überlagerten, schwachen Magnetfeldes abhängig. Eine niederfrequente Schwingung des überlagerten Feldes führt zu einer H-F-Modulation. Das Verschwinden dieser Modulation bei Temperatursteigerung zeigt an, daß der Curie-Punkt erreicht wird.

Nach dieser Methode wurden Nickel-Aufdampfschichten verschiedener Dicke untersucht. Es zeigte sich eine Abnahme der Curie-Temperatur mit abnehmender Schichtdicke. Weiterhin wurde gezeigt, daß der Curie-Punkt höher liegt, wenn die Schicht auf einen geheizten Träger aufgedampft wird. Wie zu erwarten, sank der Curie-Punkt also mit kleiner werdenden homogenen Kristallbereichen.

EBERHARD KLEIN und R. MATEJEC, Leverkusen: *Eigenschaften von Oberflächenfehlstellen an Halogensilberkristallen.*

Ausgehend davon, daß reine ungestörte AgBr-Kristallobertflächen wenig lichtempfindlich und kaum anentwickelbar sind, wurden reine mit strukturellen Fehlstellen behaftete Kristallobertflächen untersucht. Die mit einem geeigneten Ätzmittel, wie KBr vorbehandelten Flächen waren entwickelbar. Es bildete sich bei Bestrahlung photographisches Silber an den Steilhängen der Ätzgruben. Die geätzte Oberfläche konnte durch Einwirkung einer gesättigten (KBr + AgBr)-Lösung wieder in den fehlerfreien Zustand gebracht werden. Es wurde gezeigt, daß Schutzkolloide die Entwickelbarkeit der Ätzgruben herabsetzen.

Die Oberfläche der untersuchten Proben war auf Grund des Kristallwachstums 100-Fläche der in ihr enthaltenen Mosaikblöcke. Die Orientierung dieser Bereiche konnte durch Abscheiden von (AgBr + AgSCN)-Stäbchen sichtbar gemacht werden. Die Ausdehnung dieser Bereiche war wesentlich größer als die eines Emulsionskorns.

J. NICKEL, Berlin: *Untersuchungen der Oberflächenstrukturen polierter Spiegel mit Hilfe eines Elektronenmikroskops.*

Da die Auflösung des totalreflektierenden Spiegelsystems eines Röntgenmikroskops durch die Rauigkeit der verwendeten Flächen begrenzt ist, wurde die Güte der Oberfläche von polierten Spiegeln untersucht. Es wurde die Verteilung der Struktur über den ganzen Spiegel, ausgehend von Gruppen verschiedener großer Ausdehnung und Tiefe ermittelt. Eine aufgedampfte Silber-Schicht glättete grobe Strukturen, brachte aber neue feinere Unebenheiten. Mit Hilfe der bei Schrägbedampfung entstehenden

Schlagschatten wurde die Höhe von Stufen auf dem Spiegel berechnet. In dieser Weise wurde auch die Abnahme der Stufenhöhe nach Aufdampfen von 300 bis 1000 Å dicken Schichten festgestellt.

E. BOERSCH, L. THOMAS und M. VÖLKER, Berlin: *Energieverteilung und Ausbeute von Sekundärelektronen aus dünnen Folien*.

In einer hinreichend dünnen Schicht ändert sich die Energie- und Richtungsverteilung eines Elektronenstrahles wenig. Es wurde von Messungen der Sekundärelektronen von Al, Be, Au und C-Folien berichtet. Zwei Methoden wurden verwendet. Neben der Messung direkt vor und hinter dem Präparat, wurden die Sekundärelektronen beschleunigt und elektronenoptisch abgebildet. Die Energieverteilung wurde dann hinter einer in der Fokalebene liegenden Blende bestimmt. Beide Wege führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Foliendicke hatte auf die Energieverteilung der Sekundärelektronen keinen Einfluß. Diese war auch für beide Stromrichtungen bei Al, Be und Au gleich, während bei C etwas verschiedene Energieverteilungen gefunden wurden. Die Abhängigkeit der Ausbeute an Sekundärelektronen von der Primärenergie wurde bestimmt. Diese nimmt bei Rückstreuung mit wachsender Primärenergie monoton ab. Für vorwärtsgestreute Sekundärelektronen tritt ein Maximum auf. Seine Lage und Höhe ist von der Foliendicke abhängig.

Kernphysik

G. BACKENSTOSS, Genf: *Messungen der Röntgenlinien schwerer Mesonatomie und Bestimmung von Kernradien*.

Vortr. berichtete über die Messung des Röntgenspektrums von μ -Mesonen-Atomen schwerer Elemente. Ein Strahl aus dem Genfer Beschleuniger wurde dabei auf die jeweilige Substanz gerichtet, deren γ -Spektrum mittels eines 256-Kanal- γ -Spektrographen ausgemessen wurde. Dabei bewirkte eine geeignete Koinzidenzapparatur, daß nur die gewünschten Röntgenlinien nachgewiesen wurden. Die Breite der Linien war apparativ bedingt und erlaubte daher keine Bestimmung der natürlichen Linienbreite bzw. der Lebensdauer der entsprechenden Zustände. Die Energien lagen bei den K-Linien zwischen 3 bis 6 MeV, bei den L-Linien zwischen 1 bis 3 MeV und bei M-Linien unter ca. 1 MeV. Ferner ließen sich daraus genaue Rückschlüsse auf die Kernradien ziehen; bei Pb ergab sich ein Nukleonradius $r_0 = (1,23 \pm 0,02) \cdot 10^{-13}$ cm.

J. J. MÄRZ und H. G. NÖLLER, Bonn: *Isotopentrennung in einer Zirkularströmung*.

Es wird eine Anordnung diskutiert, die eine starke Wirbelströmung zur Trennung von gasförmigen Isotopen ausnützt. Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine Gaszentrifuge, deren

Wände stehen. Durch tangenciales Einblasen in ein Rohr von 3 cm Durchmesser wird eine Zirkularströmung erreicht, die den zur Massentrennung nötigen Druckgradienten hervorruft. Das Problem der Kühlung und Schmierung der Lager der Gaszentrifuge fällt hier weg. Im Gebiet kleineren Druckes (in Achsenhöhe des Rohres) wird das an schwereren Massen abgereicherte Gemisch entzogen. Dies geschieht durch eine Düse mit etwa 2 mm Durchmesser. Im Randgebiet mit höherem Druck reichert sich der schwerere Bestandteil an. Mit gutem Erfolg wurden Versuche an H_2 -HD, ^{36}Ar - ^{40}Ar und anderen Gemischen durchgeführt. Zur Uran-Trennung wurden noch keine Versuche durchgeführt.

F. SMEND, Göttingen: *Die Polarisation der von β -Strahlen in Plexiglas erzeugten Cerenkov-Strahlung*.

Mit zwei in Koinzidenz geschalteten Photomultipliern wurde die Polarisation der Cerenkov-Strahlung zu 50 % gemessen. Die Polarisationsrichtung liegt in der durch die Elektronenrichtung und Beobachtungsrichtung festgelegten Ebene. Die gemessene Polarisation steht mit der aus der Theorie folgenden vollständigen linearen Polarisation im Einklang, wenn man die Streuung der Elektronen im Plexiglas berücksichtigt.

H. SCHNEIDER, G. WOLF und H. FAISSNER, Tübingen: *Spaltung schwerer Kerne durch hochenergetische Protonen*.

Es wurde die Spaltung schwerer Kerne (Th, Bi, Pb) durch 600 MeV Protonen untersucht. Die asymmetrische Massenaufspaltung verschwindet bei Th weitgehend, bei Bi und Pb ist die Massenverteilung symmetrisch. Mit abnehmender Ordnungszahl wird die Massenverteilung immer breiter, die Anzahl der inelastischen Spaltungen nimmt zu. Dabei werden die leichteren Spaltteilchen bevorzugt nach vorne emittiert (Asymmetrie 40 %). Der Nachweis der Spaltprodukte geschah durch Photoplaten.

H. FAISSNER und K. WILDERMUTH, Genf: *Zur Interpretation der asymmetrischen und symmetrischen Spaltung*.

Die Massenverteilung der Spaltprodukte ist bei Anregungsenergien von weniger als 10 MeV stets asymmetrisch. Bei zunehmender Anregungsenergie wird sie immer symmetrischer. Die Spaltung muß schließlich bei hohen Energien als direkter Prozeß gedeutet werden. Es wird angenommen, daß bei der Spaltung mit Energien unterhalb 10 MeV noch Unterstrukturen im Kern zur Geltung kommen. (Sogenannte Cluster mit bevorzugten Neutronenzahlen von 50 und 82). Mit dieser Vorstellung lassen sich Winkel- und Massenasymmetrien bei der Spaltung und deren Energieabhängigkeit verstehen. [VB 261]

Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie

Freiburg/Brsg., 18. bis 21. Oktober 1959

Der Themenkreis war sehr weit gespannt. Er reichte von den Problemen der Medizin und Biologie über die aktuellen Fragen der Eiweißchemie, der Stoffwechselvorgänge in Zellen bis zur Kunststoffchemie. Im anorganischen Bereich stand die Struktur der Festkörper im Mittelpunkt, beginnend mit den diffizilen Problemen der Glasstruktur, den Fragen der Metallphysik und Metallographie breiten Raum gewährend und schließlich einmündend in die physikalischen Probleme des Kristallwachstums, der Gitterstörungen und Versetzungen.

Aus den Vorträgen:

Nichtmetallische Festkörper: **W. Skatulla**, Jena, zeigte in seinem Vortrag über elektronenmikroskopische Untersuchungen von Gläsern, daß diese Arbeiten zu einer neuen Strukturauffassung dieses Materials geführt haben, welche die beiden derzeit gültigen Anschauungen, nämlich die Netzwerk-Theorie von *Zachariasen* und die Kristallit-Theorie von *Lebedew* als Extremfälle einschließt. An verschiedenen Spezialgläsern (z. B. Li-Be-F-Glas) wurden Entmischungserscheinungen untersucht und gezeigt, wie mit der Feldstärke eingebauter Ionen die Entmischungserscheinungen zunehmen. Die Fortschritte wurden vor allem durch verbesserte Präparationsverfahren erzielt. **H. Grothe, A. Kleinschmidt und G. Schimmel**, Frankfurt/Main, zeigten an Aufnahmen von Keimbildungsvorgängen in Gläsern, daß es durch Kohle-Platin-Mischschichten möglich ist, im Abdruckverfahren ein Auflösungsvermögen von etwa 15 Å zu erzielen.

Bei Untersuchungen kristallinen Materials erweist sich die Kombination von Elektronenbeugung und elektronenmikroskopischer Abbildung als besonders günstig. **W. D. Riecke und Y. Sakaki**,

Berlin, brachten in ihrem Vortrag über die Untersuchung des reziproken Gitters mit *Kikuchi*-Diagrammen eine neue Methode der Strukturaufklärung, die nahezu ausschließlich auf geometrischen Konstruktionen basiert und keine Rechenarbeit verlangt. **G. Lehmppuhl und K. Molière**, Berlin, behandelten die Elektronenbeugung bei Durchstrahlung makroskopischer Kristallkeile und zeigten, daß aus der Aufspaltung der Beugungsreflexe infolge Interferenzbrechung bei genauer Kenntnis der Kristallstellung die Strukturpotentiale bestimmt werden können.

Zu welch weitreichenden Ergebnissen eine konsequente Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen führt, zeigten **L. Albert und W. Jaenicke**, Karlsruhe, am Nadelwachstum bei der Oxydation von Kupfer. Hiernach läßt sich die Längenverteilung der Nadeln durch eine Exponentialfunktion darstellen. Die Interpretation dieser Funktion führt zu dem Schluß, daß das Nadelwachstum durch inhibierende Fremdstoffe aus dem Kupfer gehemmt wird und daß diese Fremdstoffe durch eine gleichzeitig wachsende Oxydschicht teilweise absorbiert werden, so daß sie auf das Nadelwachstum nicht mehr hemmend wirken können.

Wie durch einen durch thermische Verdampfung im Hochvakuum hervorgerufenen Abbau von Kristallen submikroskopische Wachstums-Strukturen sichtbar gemacht werden können, zeigte **A. Maas**, Bonn. Bei der Verdampfungsätzung als einem Verfahren zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Kristallen verdampfen die Kristallbausteine entsprechend ihrer örtlich verschiedenen Bindungsenergie. Das anschließend im Abdruckverfahren elektronenmikroskopisch untersuchte Oberflächenrelief läßt Keimbildungszentren, Fremdeinlagerungen Wachstumsstörungen und bei Mischkristallen Entmischungsbereiche erkennen.