

Nach dem neutralen Färben von Wolle mit Farbstoffen, die die Gruppierung I zweimal enthalten, läßt sich aus der Abnahme der Superkontraktion und der Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit erkennen, daß eine Vernetzung der Keratin-Ketten stattgefunden hat.

Beim kochenden Färben werden die in Frage stehenden Farbstoffe mit steigendem  $pH$ -Wert der Flotte zunehmend unter Ausbildung homöopolarer Bindung von der Faser aufgenommen. Im gleichen Sinne verringert sich dabei das Egalisiervermögen der Farbstoffe. Im sauren Milieu zieht der Farbstoff vorwiegend nach einem Salzbildungsmechanismus auf die Faser, kann aber nach neuen Arbeiten durch nachträgliche Alkalibehandlung zur homöopolaren Verbindung mit der Wolle gebracht werden.

U. EINSELE, Badenweiler: Zur Reaktionsweise der  $^{\circ}$ Procinyl-Farbstoffe.

Beim Färben von Procinyl-Farbstoffen auf Polyamid- und Eiweißfasern tritt im alkalischen Milieu chemische Reaktion mit

Amino-Gruppen der Fasersubstanz ein. Berichtet wurde über Untersuchungen, bei denen Fasern verwendet wurden, deren Gehalt an freien Amino-Gruppen entweder durch Hydrolyse erhöht oder durch Acetylierung verringert wurde. Je nach Zahl der freien Amino-Gruppen steigt oder sinkt beim alkalischen Färben die Menge des nicht wieder abziehbaren Farbstoffes.

Der chemisch gebundene Farbstoff läßt sich nach dem Auflösen von Polyamid-Faser in organischem Lösungsmittel papierchromatographisch nicht von der Polyamid-Substanz trennen. Eine Trennung ist nur dann möglich, wenn im sauren Milieu gefärbt wurde, d. h. wenn keine chemische Bindung mit der Faser stattfand. Strenge Proportionalität zwischen Aminogruppen-Gehalt der Faser und chemisch fixierbarer Farbstoffmenge besteht nicht, weil sich Carbonamid-Gruppen an der Reaktion beteiligen.

Bei Procinylblau RS liegt das Verhältnis von eindiffundiertem zu chemisch gebundenem Farbstoff auf Wolle und Seide günstiger als auf Polyamid-Fasern. [VB 333]

## Physikalische Gesellschaft in Bayern

25. bis 28. April 1960 in Erlangen

Aus den Vorträgen:

Messungen über den Einbau von Krypton in kristallinem Quarz (mit W. Rupp) waren Gegenstand eines Berichtes von R. Sizmann (München). Für die Theorie der Stoßeinwirkungen schneller Neutronen auf Gitterbausteine von Festkörpern ist es von großer Bedeutung, die Zahl der unter Neutronenbestrahlung entstehenden Gitterfehler, welche vorwiegend Paare von Zwischengitterteilchen und Leerstellen, also sog. „Frenkel“-Defekte sind, experimentell zu bestimmen. In kristallinem Quarz entstehen durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen thermisch sehr stabile Gitterfehler. Die Leerstellen sollten durch den Einbau von radioaktiven  $^{85}\text{Kr}$ -Atomen markiert werden, so daß aus der Aktivität des Quarzes auf die Leerstellenkonzentration geschlossen werden könnte. Im Bereich von 0–900 °C konnte jedoch keine Krypton-Diffusion in kristallinem Quarz nachgewiesen werden. Die Krypton-Atome sind zu groß, um zwischen die Si- und O-Atome einzudringen. Die bei hoher Temperatur beständige kubische Modifikation des  $\text{SiO}_2$ -Cristobalit-, dessen Gitter um 15 % weniger dicht gepackt ist als das des hexagonalen Quarzes, konnte ebenfalls nicht mit  $^{85}\text{Kr}$  markiert werden. Im Laufe der Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, daß während der Phasenumwandlung des Quarzes in Cristobalit  $^{85}\text{Kr}$  in das Gitter eingebaut wird. Die Aktivität des Quarzes steigt nämlich bei ca. 900 °C sprunghaft an, um sich bei weiterer Temperaturerhöhung nicht mehr zu ändern. Dichtemessungen und röntgenographische Aufnahmen zeigten deutlich, daß im Bereich des Aktivitätssprungs — also bei ca. 900 °C — eine Phasenumwandlung Quarz-Cristobalit stattfindet. Während dieser Phasenumwandlung müssen vorübergehend chemische Bindungen gelöst und bei der Gitterneuordnung wieder geschlossen werden (Gitterneubau). In dieser Zeit muß also eine Übergangsphase vorhanden sein, welche so locker ist (etwa flüssigkeitsähnlich), daß die großen Krypton-Atome eingebaut werden können. Da der Einbau nur von der Kristalloberfläche aus möglich ist, die Phasenumwandlung ebenfalls vorzugsweise von der Kristalloberfläche ausgeht, konnte durch den Krypton-Einbau der (sonst nur schwierig bestimmbare) Umwandlungspunkt Quarz-Cristobalit auf 910 °C festgelegt werden.

Eigenschaften des Zinkoxyds waren Gegenstand mehrerer Untersuchungen (Universität Erlangen). H. Stenz berichtete über die (zusammen mit E. Mollwo) an  $\text{ZnO}$ -Kristallen ermittelten „Beziehungen zwischen Dunkelleitfähigkeit  $\sigma$  und grüner Lumineszenz-emission“. Die Energieausbeute — Verhältnis von Sättigungsintensität der Lumineszenz zu Anregungsintensität — steigt proportional mit  $\sigma$ , um nach Durchlaufen eines Maximums (bei  $\sigma = 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\left(\frac{1}{\sigma}\right)^{3/2}$  abzufallen. Ist  $\sigma < 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , so ist die Energieausbeute konstant. Bei dem zur Deutung vorgeschlagenen Modell sollen die durch UV-Strahlung ins Leitfähigkeitsband angehobenen Elektronen über einen Aktivatorterm leuchtend rekombinieren. Die Messung der Abklingkonstanten in Abhängigkeit von der Dunkelleitfähigkeit ergab Werte, deren Größe zu einer Erweiterung der Modellvorstellungen führt: Die Rekombination soll über den gleichen Weg wie bei der Lumineszenz verlaufen, aber durch Defektelektronen, welche in Haftstellen gefangen sind, verzögert werden. Die Reaktionsgleichungen liefern unter bestimmten Annahmen in beiden Fällen Ausdrücke, die die Versuchsergebnisse richtig wiedergeben.

G. Bogner berichtete über „die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Hall-Spannung von Art und Größe der Dotierung im Temperaturintervall 65 °K–700 °K“. Während Indium-

Dotierung nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bringt, die bei tiefen Temperaturen und steigender Dotierung sogar ganz verschwindet, zeigt  $\text{ZnO}$ , das mit Kupfer dotiert oder einem Sauerstoff-Partialdruck ausgesetzt ist, eine starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, die mehrere Größenordnungen erfaßt. Dieses Temperaturverhalten wird durch zusätzliche Annahme von Donatorenbändern im Bändermodell erklärt.

„Die thermische Elektronen- und Ionenemission von  $\text{ZnO}$ -Einkristallen“, die auf 800 °C–1200 °C erhitzt wurden, untersuchte B. Andress. Die Elektronenaustrittsarbeit wurde mittels der Richardson-Beziehung zu 4,4 bis 5,1 eV ermittelt. Eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Dotierung (Kupfer oder Indium), der Leitfähigkeit oder der Temperatur, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Ionenströme erwiesen sich um zwei Größenordnungen größer, als die Elektronenströme. Negative Ionen traten praktisch nicht auf.

Über die „Selbstdiffusion von Zink in  $\text{ZnO}$ -Einkristallen“ referierte H. Lamatsch. Radioaktives  $^{65}\text{Zn}$  diffundierte bei 800 °C bei 1200 h in 5–2000 h in den  $\text{ZnO}$ -Kristall. Die Konzentrationsverteilung des eindiffundierten  $^{65}\text{Zn}$  wurde durch Äbätzen dünner Schichten (5–10  $\mu$ ) ermittelt. Die Diffusionsgeschwindigkeit wurde durch die Gleichung

$$D = 1,7 \cdot 10^2 \exp(-3,32 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

beschrieben. Alle Versuche hatten überwiegend das Ziel, nähere Angaben über die Art der Donatoren und Aktivatoren zu erhalten. Bei den Donatoren des nicht dotierten Zinkoxyds handelt es sich hauptsächlich um Sauerstoff-Lücken, die mit zwei Elektronen besetzt sind. Die Haftstellentiefe liegt etwa bei 0,5 eV. Als Aktivatoren fungieren mit einem Elektron besetzte Sauerstoff-Lücken.

„Über Versuche zur Landschen Zweifarben-theorie“ berichtete (zusammen mit I. Tannhäuser und F. Heinrich) H. Schöber (München). Vortr. stellte zuerst die Young-Helmholtzsche Dreifarben-theorie und die Hering'sche Vierfarben-theorie einander gegenüber, erläuterte an ihnen die Physiologie und Psychologie des Farbensehens und wies darauf hin, daß die von J. v. Kries als Zonentheorie aufgestellte Hypothese des Zustandekommens der Farbpfindung über Auge und Gehirn als Synthese der beiden erstgenannten Theorien wohl das Richtige sei.

Die Versuche von E. Land<sup>1)</sup> ergaben, daß nicht nur schon durch eine Zweifarbenprojektion, sondern auch durch das Übereinanderprojizieren eines roten und eines schwarz-weißen Bildes ein nahezu naturgetreues Farbbild zu erhalten ist, obwohl ein Rotbild zu erwarten wäre. Sukzessivkontrast oder Nachbilderscheinungen als Erklärungen scheiden aus, da die Farben unmittelbar und nicht nach einer gewissen Umstimmungszeit erscheinen. Aus seinen zahlreichen Versuchen schloß E. Land: „Die Farben in bunten Bildern sind nicht durch das jeweilige Verhältnis der drei Graßmann'schen Primärvalenzen im Sinne der Young-Helmholtz'schen Theorie, sondern durch das von Bild zu Bild veränderliche Gleichgewicht zwischen dem längeren und kürzeren Wellenlängenbereich im Gesichtsfeld bestimmt“.

Die experimentellen Grundlagen der Landschen Überlegungen sind nicht neu. Ähnliches beschreibt schon Goethe in seiner Farbenlehre. W. Fox und W. Riskey sowie Bernardi und W. Borchmann wiesen ebenfalls auf diese Effekte hin.

Werden nun die Farbvalenzen — welche bekanntlich durch die spektrale Verteilung der beleuchtenden Lichtquellen und die Fil-

<sup>1)</sup> Vgl. Nachr. Chem. Techn. 7, 291 [1959].

terdurchlässigkeiten eindeutig bestimmt sind — bei den *Landschen* Versuchen nachgemessen, so ist keine Abweichung zwischen den mit den *Graßmannschen* Mischgesetzen gefundenen und den praktischen Meßwerten festzustellen. Bei den *Landschen* Versuchen kommt es wesentlich auf die Art und Auswahl der im Bild wiedergegebenen Farbvalenzen, sowie auf die Toleranz, die man dem Problem der Farbwiedergabe zu gewähren bereit ist, an.

Die theoretischen Überlegungen *Lands* beziehen sich nur auf die Farbpempfindung und nicht auf die Farbvalenz. Damit unterliegen die von *E. Land* ermittelten Gesetzmäßigkeiten in erster Linie dem Farbkontrast und der Umstellung der Farbstimmung und damit einer — vom Beobachter abhängenden — Streubreite, die sich sogar in Farbverwechslungen äußern kann. Die *Landsche* Theorie ersetzt also nicht die bisherigen Farbtheorien, erweitert jedoch die Kenntnisse über den Mechanismus des Farbsehens.

*W. Czulius* (Erlangen) berichtete über „Halbleiter-p-n-Übergänge als Teilchenzähler“. p-n-Übergänge in Germanium und Silicium werden seit kurzem als Zähler für geladene Teilchen (Protonen, Deuteronen,  $^3\text{He}$ ,  $\alpha$ -Teilchen und Spaltstücke) benutzt. Auf einer Scheibe reinen Siliciums ( $\sim 10$  mm Durchmesser) wird entweder durch Aufdampfen oder durch Diffusion eine Zone hochdotierten Siliciums gebildet, welche bis zu  $10 \mu$  stark sein kann. An der Grenzfläche bildet sich eine Raumladungsschicht von  $\sim 0,1 \mu$  Stärke aus. Ein einfallendes geladenes Teilchen löst in der reinen Silicium-Schicht (der sog. Feldzone) einen Ionisationschauer aus, der als elektrischer Impuls beobachtet werden kann. Die Impulsdauer liegt bei  $10^{-9}$  sec. Die Energieauflösung ist besser als 4 %. Die untere Nachweisgrenze wird durch die Dicke der hochdotierten Vorderschicht bestimmt, so daß  $\alpha$ -Teilchen der Energie 1 MeV noch gezählt werden, da sie die Vorderschicht noch zu durchdringen vermögen.

Die Vorteile des Halbleiterzählers liegen in seinen geringen Abmessungen (Volumen  $1 \text{ mm}^3$ ), der geringen Impulsdauer, dem Arbeiten ohne Hochspannung und Füllgas. Nach Beschuß mit

$10^{14}$ – $10^{15}$  Teilchen ändert sich die den Zusammenhang von Teilchenenergie und Impulsgröße vermittelnde Kennlinie, was auf eine Veränderung der Feldzone zurückzuführen ist, in der durch den Teilchenbeschuß Gitterfehler gebildet werden.

$\beta$ -Teilchen können ebenfalls gezählt werden, das Auflösungsvermögen ist bisher nicht befriedigend. Langsame Neutronen lassen sich über Spalttrümmer oder n, $\alpha$ -Prozesse zählen.

$\alpha$ -bestrahlte Kupfer-Oberflächen hat *W. Marth* (T.H. München) untersucht. Zur Untersuchung der Strahleneinwirkung auf Festkörperoberflächen sind schnelle geladene Teilchen besonders geeignet. Sie werden im Festkörper rasch abgebremst und erzeugen dabei wegen ihres großen Stoßwirkungsquerschnittes hohe Gitterdefektdichten nahe der Oberfläche. Es wurde an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen (Lackabdrücke) die Änderung der Oberflächenstruktur von elektrolytisch geätztem Kupfer durch den Beschuß mit energiereichen  $\alpha$ -Teilchen (5,3 MeV) einer Polonium-210-Quelle (0,1 Curie) verfolgt. Es zeigte sich, daß die ursprünglich furchenreiche Metallfläche durch den  $\alpha$ -Beschuß eingeebnet wird. Bei einer Dosis von rund  $5 \cdot 10^{15}$   $\alpha$ -Teilchen/cm $^2$  ist die Oberfläche praktisch glatt geworden. Für diese Einebnung der etwa 2000 Å tiefen Furchen ist ein Transport von rund  $5 \cdot 10^{16}$  Kupferatomen/cm $^2$  erforderlich. Es wird angenommen, daß die in Stoßkaskaden entstandenen Zwischengitteratome den wesentlichen Beitrag zum beobachteten Stofftransport in der bestrahlten Fläche liefern. Diese Untersuchungen wurden nur bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Ein ähnlicher Effekt der Atomwanderung durch Bestrahlung wurde an gepreßtem  $^{10}\text{B}$ -Pulver beobachtet. Die Härte der Preßlinge (Eindruckmikrohärteprüfer) ist vorwiegend durch den Zusammenhalt zwischen den einzelnen (selbst sehr harten) Körnern bedingt. Bei Bestrahlung mit einer Dosis von  $2 \cdot 10^{18}$  thermischen Neutronen nimmt die Härte um 12 % zu, was anzeigt, daß die Körner durch die Bestrahlung mit den durch die Kernreaktion  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  entstandenen energiereichen  $\alpha$ -Teilchen und  $^7\text{Li}$ -Teilchen zusammensintern. [VB 332]

## Diskussionstagung über Spektroskopie

4. bis 6. Mai 1960 in Heidelberg

Vom 4. bis 6. Mai fand in Heidelberg aus Anlaß der 100-jährigen Wiederkehr der Entdeckung der Spektralanalyse durch *Bunsen* und *Kirchhoff* eine Diskussionstagung über aktuelle Probleme der Spektroskopie statt. In einer Festsitzung würdigte *K. Freudenberg*, Heidelberg, das Leben und Wirken *Bunsens*. *G. Scheibe*, München, gab einen Überblick über die Auswirkung der Entdeckung *Bunsens* und *Kirchhoffs* bis in die Gegenwart. In 25 Diskussionsvorträgen berichteten Spektroskopiker des In- und Auslands aus ihren Arbeitsgebieten.

*G. Herzberg*, Ottawa (Canada), befaßte sich mit der Strukturauflösung des  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Radikals. Ausgehend von früheren Untersuchungen an Kometenspektren wurden bisher folgende Radikale untersucht:  $\text{C}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ . Nunmehr konnten auch  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Radikale in ausreichender Konzentration durch Blitzlicht-Photolyse von Dimethylquecksilber und Aceton bzw. Diazomethan im Vakuum-UV erzeugt werden. Die Rotationsfeinstruktur-Analyse der Elektronenabsorptionsbanden ergab für das  $\text{CH}_3$ -Radikal eine ebene Struktur und einen C—H-Kernabstand von 1,069 Å. Die Lebensdauer beträgt 50 bis 100  $\mu\text{sec}$ , das Ionisationspotential 9,84 eV. Das  $\text{CH}_2$ -Radikal erwies sich als linear mit einem C—H-Abstand von 1,03 Å. Seine Lebensdauer ist von der Größenordnung der Stoßzeit (10  $\mu\text{sec}$ ).

*H. Schüler*, Hechingen, besprach Radikal-Dissoziationsprozesse von Benzol-Derivaten, die durch Glimmentladung hervorgeufen und durch Emissions- und Absorptionsspektroskopie im UV und im Sichtbaren untersucht wurden. Diskutiert wurden Spektrum und Struktur des Benzyl- und Xylyl-Radikals, die relativ stabil sind. Die Analyse der Spektren erlaubt es, die nach der Radikalbildung stattfindenden Rekombinationsreaktionen aufzuklären. Die Endprodukte wurden z.T. gas-chromatographisch getrennt und UV- oder IR-spektroskopisch identifiziert. Besonderes Interesse verdienen die Befunde der Photolyse des Benzols, bei der u. a. Toluol, Äthylbenzol, cis-Diphenyl-butadien, Diphenyl, Naphthalin u. a. m. gebildet werden. Darüber hinaus fallen auch Polymerisate vom Typus des Polystyrols mit Molekulargewichten zwischen 400 und 700 an.

*H. Krempl* und *G. Scheibe*, München, diskutierten eine Methode zur Messung sehr hoher Temperaturen im veränderlichen Plasma und deren Anwendung zur Erklärung des Anregungsmechanismus von Funkenspektren. *P. Swings*, Lüttich, gab einen ausführlichen Überblick über Probleme der Spektroskopie in der Astro-

physik und *P. Migeotte*, Cointe-Selessin (Belgien) sprach über Aufnahmen des Sonnenspektrums auf dem Jungfraujoeh.

Das UV-Absorptionsspektrum des Schwefeldioxyds im Bereich 2000 bis 1600 Å wurde von *B. Rosen* und *J. Dubois*, Cointe-Selessin (Belgien), neu aufgenommen. Die experimentellen Daten stimmen mit den halbempirischen Voraussagen von *Walsh* im allgemeinen überein. Aus dem Auftreten der antisymmetrischen  $\nu_3$ -Frequenz läßt sich ableiten, daß die S—O-Abstände im angeregten, gewinkelten  $\text{SO}_2$ -Molekül verschieden groß sind.

Für die Genauigkeit spektrochemischer Analysen sind nach *H. Kaiser*, Dortmund, Fragen, die mit der Bearbeitung, insbes. der Verdampfung des Elektrodenmaterials zusammenhängen, von größter Bedeutung, wegen ihres oft „zufälligen“ Charakters aber schwer zu übersehen. Beim Abfunken bilden sich aus dem Elektrodenmaterial Dampf Wolken, die an den Elektroden wieder abgekühlt werden. Die Elektrodenform beeinflusst daher die Intensität der Linien. Weiter spielt die statistische Verteilung der Funken einschläge eine Rolle, die je nach Anregungsart und Elektrodenform verschieden ist. Die Statistik kann bereits durch scheinbar geringfügige Einflüsse, z. B. durch Luftzug, gestört werden. Die Konstanz des Elektrodenabbrandes hängt u. a. mit der Probenvorbereitung zusammen. Weiter beeinflusst die Bindungsart von Legierungsbestandteilen die Linienintensität. In manchen Fällen können Intensitätsschwankungen durch eine verschiedene Abbauwahrscheinlichkeit der Legierungspartner im Funken erklärt werden. Chemische Prozesse, Rückdampfung, Legierungs- und Schlackenbildung sowie die Temperatur des Elektrodenkörpers sind weitere Gründe für Intensitätsunterschiede.

Die spektrochemische Analyse mit zeitaufgelösten Funken gestattet nach *K. Laqua* und *W.-D. Hagenah*, Dortmund, eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit. Die Zeitauflösung kann mit Hilfe einer rotierenden Scheibe (oder auch eines rotierenden Spiegels bzw. Prismas) erreicht werden. Ein Hilfsstrahlengang steuert die Funkenauslösung. Die an sich schon empfindliche Kupferfunken-Methode, bei der man die Probeförderung auf eine Kupfer-Elektrode bringt, eindampft und mit hartem Funken abfunkt, läßt sich bei Zeitauflösung des Funkens um einen Faktor 3 bis 5 empfindlicher machen. Auch Störungen durch fremde Linien lassen sich durch Zeitauflösung oft ausschalten, so die Störung der Antimon-Linie bei 2598 Å durch Eisen.