

Der Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften e.V. veranstaltete die Physikertagung in Hamburg.

Aus den Vorträgen:

Untersuchungen über Fehlordnungerscheinungen an Bi_2Te_3

G. Bergmann, Frankfurt/Main

Aus differentiellen thermischen Analysen von *Offergeld* und *van Cakenberghe* [1] geht hervor, daß bei der Kristallisation von Bi_2Te_3 aus stöchiometrischer Schmelze im Kristall ein Überschuß von 0,065 At-% Wismut, entsprechend etwa $2 \cdot 10^{19}$ Bi-Atomen pro cm^3 , auftritt. Nimmt man an, daß dieses überschüssige Wismut auf Bi-Gitterplätzen sitzt, so folgt daraus eine entsprechende Zahl von Te-Leerstellen, denen man auf Grund der überwiegend homöopolaren Bindung der Te-Atome Acceptoreigenschaft zuordnen kann. Unter dieser Voraussetzung lassen Untersuchungen über die thermoelektrischen Eigenschaften von Bi_2Te_3 mit Germanium-Zusätzen [2] den Schluß zu, daß Ge-Atome sich auf den Te-Leerstellen ausscheiden können, wobei ein Teil dieser Leerstellen neutralisiert wird und seinen Acceptorcharakter verliert. Bi_2Te_3 -Kristalle mit derart aufgefüllten Leerstellen zeigen gegenüber undotierten Kristallen einige Besonderheiten, z. B. ein in der verbotenen Zone liegendes Acceptorniveau sowie eine größere Wärmeleitfähigkeit des Kristallgitters.

Die Ausscheidung der Ge-Atome auf den Te-Leerstellen wurde an Hand von Messungen der zeitlichen Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft über einen Zeitraum von etwa einem Jahr bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es ergab sich, daß mit steigender Temperatur die Ausscheidungsgeschwindigkeit zunimmt und im Gleichgewicht die Konzentration der Ge-besetzten Te-Leerstellen bei Zimmertemperatur am größten ist. Die Schwellenenergie für die Ausscheidung der Ge-Atome auf den Te-Leerstellen konnte nur überschlägig abgeschätzt werden. Man erhält einen sehr niedrigen Wert in der Größenordnung von 0,1 eV.

Bestimmung und modellmäßige Deutung der Wärmeleitfähigkeit amorpher Stoffe, insbesondere amorpher Hochpolymerer

K. Eiermann, Darmstadt

Es wurde eine Modellvorstellung über den Wärmetransport in amorphen Stoffen abgeleitet. Jeder einzelnen Bindung zwischen benachbarten Atomen wird ein Wärmewiderstand – „elementarer Wärmewiderstand“ – zugeordnet. Der Wärmewiderstand einer makroskopischen amorphen Probe setzt sich dann wie bei einem Netzwerk aus den elementaren Wärmewiderständen der einzelnen Bindungen zusammen; dabei bilden die Atome die Knotenpunkte des Netzwerks. Für den elementaren Wärmewiderstand R_{We} gilt die Gleichung

$$R_{\text{We}} = \frac{1}{\text{const} \cdot k_A} \cdot \sqrt{\frac{m_A}{C_B}}$$

m_A ist das arithmetische Mittel der Massen der beiden an der Bindung beteiligten Atome, C_B ist die Federkonstante der Bindungskraft, k_A ist die Wärmekapazität pro Atom.

Mit dieser Modellvorstellung lassen sich einige Effekte der Wärmeleitfähigkeit amorpher Stoffe deuten; u. a. der Knick im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit amorpher Hochpolymerer

[1] G. Offergeld u. J. van Cakenberghe, J. Phys. Chem. Solids 11, 310 (1959).

[2] G. Bergmann, Z. Naturforsch. Teil a, im Druck.

bei der Einfriertemperatur [3]: Die Wärmeleitfähigkeit der amorphen Hochpolymeren wird in erster Linie durch die elementaren Wärmewiderstände der van der Waals-Kräfte zwischen den Kettenmolekeln bestimmt. Andererseits ist die Federkonstante der van der Waals-Kräfte von den Atomabständen abhängig. Dadurch überträgt sich der bekannte Knick im Verlauf des spezifischen Volumens bei der Einfriertemperatur auf den Verlauf der Federkonstanten der van der Waals-Kräfte und somit auf die Wärmeleitfähigkeit. Die quantitative Behandlung liefert für die unstetige Änderung des relativen Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitfähigkeit am Knick den Wert 1,74% $^{\circ}\text{C}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

Die Absolutbestimmung der Syndiotaxie von Polyvinylchlorid aus dem Ultrarotspektrum

H. Germar, K.-H. Hellwege und U. Johnsen, Darmstadt

Die möglichen Konformationen von taktischen Kettenmolekeln hängen eng mit ihrer Konfiguration zusammen. Für PVC-Ketten in verdünnter Lösung existieren für eine CHCl -Gruppe sieben lokale Konformationen, die sich über je vier C–C-Bindungen erstrecken. Zwei von ihnen entfallen auf CHCl -Gruppen zwischen zwei syndiotaktischen, zwei auf CHCl -Gruppen zwischen zwei isotaktischen Monomerverknüpfungsstellen, und drei verbleiben für syndio-isotaktische Wechselschritte. Die CHCl -Gruppen in diesen unterschiedlichen Konformationen absorbieren im C–Cl-Valenzschwingungsspektrum bei verschiedenen Frequenzen. So absorbieren CHCl -Gruppen zwischen zwei syndiotaktischen Verknüpfungsstellen mit ebenem Kohlenstoffgerüst bei 615 cm^{-1} . Die CHCl -Gruppen in der gedrehten Konformation absorbieren dagegen bei 693 cm^{-1} .

Die syndiotaktische ebene Konformation hat die geringste Energie. Sie bildet auch den PVC-Kristall. Die gedrehte syndiotaktische Konformation liegt energetisch höher. In verdünnter Lösung, wenn um die C–C-Bindungen der Kette Drehungen möglich sind, stellt sich zwischen beiden syndiotaktischen Konformationen ein Boltzmann-Gleichgewicht ein. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieses Gleichgewicht zu Gunsten der energetisch höheren gedrehten Konformation. Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich quantitativ eine Beziehung, nach der man aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen den syndiotaktischen Anteil α und die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden syndiotaktischen Konformationen bestimmen kann. Diese Beziehung lautet:

$$\alpha^2 = \frac{A_{615}}{A_{\Sigma}} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \right)$$

Hierbei ist A_{615} die integrale Absorptionsintensität der Bande bei 615 cm^{-1} und A_{Σ} die integrale Absorptionsintensität aller C–Cl-Valenzschwingungsbanden.

Für sechs PVC-Präparate, deren Polymerisationstemperaturen zwischen $+30$ und -70°C lagen, ergaben sich Werte für die Syndiotaxie α zwischen 0,55 und 0,75. ΔE ist nicht konstant, sondern liegt zwischen 2200 und 850 cal/Mol. Für diese Inkonstanz wird eine Erklärung vorgeschlagen. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen aus einer Arbeit über CH_2 -Scherenschwingungen ist gut [4, 5].

[3] K. Eiermann, Kunststoffe 51, 512 (1961).

[4] H. Germar, K.-H. Hellwege u. U. Johnsen, Makromolekulare Chem. 60, 106 (1963).

[5] Ausführliche Darstellung s. Kolloid-Z., im Druck.