

Physik und Technik der Nachemission von Elektronen (Exo-Elektronen)

Von Dr. K. SEEGER

II. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

Die Nachemission von Elektronen, die an vielen kristallisierten Substanzen beobachtet wurde, ist dem Nachleuchten der Phosphore analog. Wie bei der Phosphoreszenz werden die Elektronen in Haftstellen gespeichert. Doch nur die in der Oberflächen-Randschicht befindlichen Haftstellen emittieren verzögert Elektronen aus dem Kristall und wirken somit als „aktive Zentren“. Bei Metallen wird eine oberflächliche Oxydschicht für den Effekt verantwortlich gemacht. Nach einer Einführung in die Phänomenologie der Emission wird auf technische Anwendungen*) aufmerksam gemacht.

Entdeckung und Erscheinungsformen der Emission

W. J. Russell¹⁾ wiederholte 1897 die Versuche *Becquerels*, und untersuchte die Einwirkung radioaktiver Materialien auf Photoplatten. Dabei bemerkte er, daß auch viele Materialien die Photoplatte schwärzen, die nicht radioaktiv sind; sie mußten lediglich kurz zuvor geschmirgelt worden sein. Ein Stück Zinkblech etwa, das zur Hälfte geschmirgelt war, schwärzte nur denjenigen Teil einer photographischen Platte, der mit der geschmirgelten Stelle des Bleches in Berührung war.

Dieser „Schmirgeleffekt“ geriet dann lange Zeit in Vergessenheit. Erst nachdem *Geiger* mit dem Zählrohr ein weiteres empfindliches Instrument zur Messung schwacher Strahlungen geschaffen hatte, wurde der Effekt wiederentdeckt, und zwar von mehreren Physikern unabhängig voneinander. So bemerkten z. B. *Lewis* und *Burcham*²⁾ 1936, daß frisch gekratzte oder geriebene Oberflächen von Aluminium, Kupfer, Messing und Nickel Zählstöße in einem Geiger-Zählrohr auslösen, die mit einer Halbwertszeit von 10 bis 20 min abklingen und durch kurzzeitiges Erwärmen zum Verschwinden gebracht werden können. Neue Zählrohre, deren Metallzylinder auf der Innenseite zur Reinigung geschmirgelt oder mit Stahlwolle abgerieben worden waren, konnten infolge dieser Aktivität erst nach längerem Liegen oder Ausheizen für radioaktive Messungen verwendet werden. Ähnliches hatte ein Jahr vorher *Christoph*³⁾ an einem Zählrohr beobachtet, in welchem er eine Glimmentladung gebrannt hatte. Der Zylinder des Zähl-

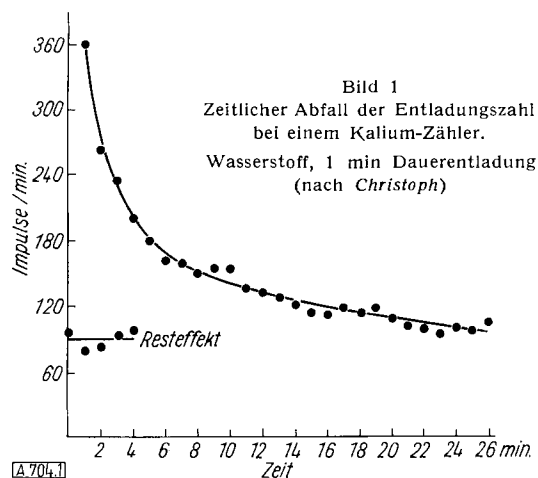
rohres war innen mit Alkalimetall⁴⁾ belegt, es war mit Wasserstoff gefüllt und zeigte besonders starke Aktivität. Die Abklingkurve der Aktivität J dieses Zählrohres mit der Zeit t nach einer Glimmentladung, die *Christoph* aufgenommen hatte (Bild 1), wurde 9 Jahre später von *Lauterjung* und *Neuert*⁵⁾ anlässlich ähnlicher Untersuchungen analysiert. Dabei ergab sich in doppelt-logarithmischer Darstellung als Kurvenverlauf eine Gerade, es gilt also

$$J = \frac{\text{const}}{t^\alpha} \quad (1)$$

wobei der Exponent α bei diesen und ähnlichen Messungen häufig einen Wert in der Nähe von 1 besitzt⁶⁾.

Bei der Aktivierung durch eine Glimmentladung ist nach Untersuchungen von *Paetow*⁷⁾ aus dem Jahre 1939 das bei der Glimmentladung freiwerdende ultraviolette Licht wesentlich beteiligt. Nach *Paetow* handelt es sich um eine Emission von negativen Ladungsträgern, und zwar, wie man heute weiß, von energiearmen Elektronen (Energien < 1 eVolt im Mittel⁸⁾). Er bezeichnete die Emission als „Nachstrom“. *Paetow* untersuchte den Zündverzögerung einer elektrischen Entladung zwischen zwei kalten Elektroden. Diesen Zündverzögerung kann man verkürzen, wenn man einzelne Ladungsträger zwischen die Elektroden bringt. Z. B. wird die Entladung durch die von der Höhenstrahlung oder der radioaktiven Umgebungsstrahlung aus den Elektroden ausgelösten Sekundärelektronen gezündet, wenn keine anderen äußeren Einflüsse wirken. Hat dagegen unmittelbar vorher eine Entladung gebrannt oder sind die Elektroden zuvor mit ultraviolettem Licht bestrahlt worden, so zündet die Nachemission die nächste Entladung wesentlich schneller. Aus dieser Verkürzung des Zündverzögerung kann man also unmittelbar auf die Intensität der Nachemission schließen.

Leider wurden diese Ergebnisse nur sehr langsam physikalisches Allgemeingut, und der Effekt der verzögerten Emission wurde immer wieder nachentdeckt. So wurden z. B. *Van de Graff* und Mitarbeiter⁹⁾ 1941 und *Scherrer* und Mitarbeiter¹⁰⁾ 1942 bei Versuchen über Kernanregungen mit 900 KV- bzw. 170-KV-Röntgenstrahlen durch die Nachemission irregeführt. Die bestrahlten Metalle zeigten im Zählrohr eine kräftige Emission, die jedoch nicht von Kernumwandlungen herrührte, sondern als Nachemission identifiziert werden konnte. Ebenso war es 1935 *Tanaka*¹¹⁾



*) Im 17. Dechema-Kolloquium am 21.10.1955 behandelte J. Kramer, Braunschweig, das Problem: „Oberflächenuntersuchungen an Festkörpern mit Exoelektronen“.

¹⁾ W. J. Russell, Proc. Roy. Soc. [London] 61, 424 [1897].

²⁾ W. B. Lewis u. W. E. Burcham: Proc. Cambridge philos. Soc. 32, 503 [1936].

³⁾ W. Christoph, Ann. Physik 23, 747 [1935].

⁴⁾ Alkalizählrohre dienten damals als Photozellen höchster Empfindlichkeit.

⁵⁾ K. H. Lauterjung u. H. Neuert, Z. Physik 122, 266 [1944].

⁶⁾ Dieses Gesetz ist im Rahmen der im folgenden gegebenen Deutung nach einer Theorie der Phosphoreszenz von *Randall* und *Wilkins*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 184, 360, 390 [1945] verständlich.

⁷⁾ H. Paetow, Z. Physik 111, 770 [1939].

⁸⁾ G. Bathow, Dissertation, T. U. Berlin 1955.

⁹⁾ L. C. van Atta, D. L. Northrup, R. J. van de Graaff u. C. M. van Atta, Rev. Sci. Instr. 12, 534 [1941].

¹⁰⁾ F. Roggen u. P. Scherrer, Helv. physica Acta 15, 497 [1942].

¹¹⁾ M. Tanaka, Phys. Rev. 48, 916 [1935]; Proc. physico-math. Soc. Japan 22, 899 [1940].

ergangen, der eine Aluminium-Folie mit 300 KV-Elektronen zum Zwecke der Kernumwandlung beschossen hatte. Er hatte eine Emission energiearmer Elektronen erhalten, von der er jedoch 5 Jahre später zeigen konnte, daß sie nicht aus Atomkernen kam, sondern extranuclearen Charakter besaß. Dabei ergab sich, daß eine Beschußspannung von ca. 1 KV die stärkste Nachemission zur Folge hatte; diese Energie ist auch für die Auslösung spontaner Sekundär-Elektronen optimal. Bei der spontanen Sekundär-Emission kommen die sekundären Elektronen aus der Oberfläche¹²⁾ bis zu einer Tiefe von 10 oder gar 100 Atomlagen¹³⁾. Nach der Beobachtung Tanakas vollzieht sich auch die Auslösung der verzögert emittierten Elektronen in dieser Oberflächenschicht.

Nach dem 2. Weltkrieg untersuchte Kramer¹⁴⁾ erstmals die Temperaturabhängigkeit der Emission. Seine anfänglichen, mehr qualitativen Messungen regten zu weiteren Forschungen an. Spätere quantitative Messungen¹⁵⁾ ergaben die in Bild 2 am Beispiel eines geschmirgelten Goldplättchens gezeigte Temperaturabhängigkeit der Emission:

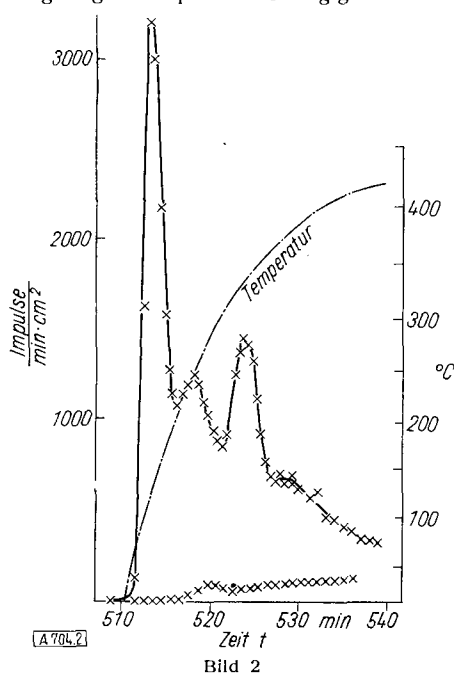


Bild 2

Temperaturabhängigkeit der Nachemission. Die strichpunktierte Linie gibt den Temperaturverlauf wieder, die Temperaturskala befindet sich am rechten Bildrand. Die ausgezogenen Kurven zeigen den Emissionsstrom in Abhängigkeit von der Zeit und damit der Temperatur, und zwar die obere Kurve die Nachemission einer zur Zeit $t = 0$ geschmirgelten Goldprobe, die untere Kurve die Nachemission bei einem zweiten Aufheizen ohne erneutes Schmirgeln. Der Nulleffekt des Zählrohrs ist bereits abgezogen. (Nach Haxel, Houtermans und Seeger)

Mit zunehmender Erwärmung des Goldes im Zählrohr nahm die bei Zimmertemperatur stetig abklingende Emission wieder zu, durchlief mehrere Maxima und ging bei einer weiteren Temperatursteigerung schließlich in die normale thermische Emission über (nicht eingezeichnet, da sie in diesem Zusammenhang nicht interessiert). Ließ man das Goldplättchen wieder abkühlen, so zeigte sich keinerlei Elektronen-Emission. Auch ein zweites Aufheizen ohne erneutes Schmirgeln ergab nur eine verschwindende Elektronen-Emission (untere Kurve in Bild 2)¹⁶⁾.

¹²⁾ P. L. Copeland, Phys. Rev. 58, 604 [1940].

¹³⁾ Dies gilt für Platin und Primär-Energien bis zu 2 keV.

¹⁴⁾ J. Kramer, Z. Physik 125, 739 [1949]; J. Kramer: Der metallische Zustand, Göttingen 1950.

¹⁵⁾ O. Haxel, F. G. Houtermans u. K. Seeger, Z. Physik 130, 109 [1951].

¹⁶⁾ Ein Teil der beobachteten Emission rührt nach W. Kusterer u. O. Bruna (Anz. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1955, 48) von haftengebliebenem Schmirgel her; dieser Anteil ist hier jedoch gering, da die Goldoberfläche vor der Messung durch Abwischen von Schmirgelpulver gesäubert worden war.

Anders verläuft die Emission, wenn man die Temperatur sprunghaft erhöht und dann konstant hält (Bild 3). Dazu wurde zunächst die zeitliche Abnahme der Emission

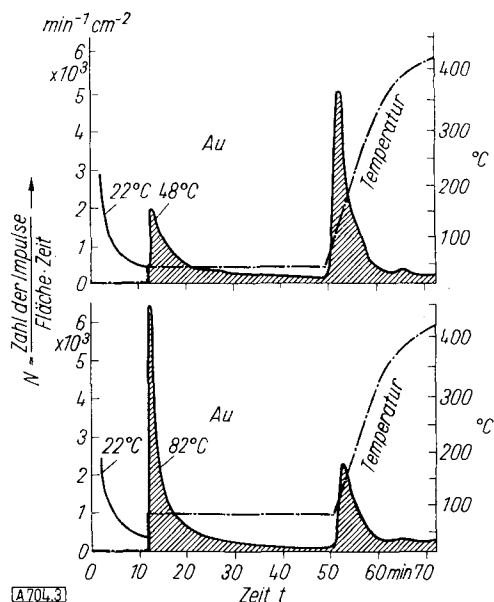


Bild 3

Elektronenemission einer geschmirgelten Goldprobe bei sprunghafter Temperaturerhöhung. 12 min nach dem Schmirgeln wurde die Temperatur sprunghaft erhöht und dann konstant gehalten, nach 50 min wurde die Temperatur kontinuierlich weiter erhöht. Die benutzte Fläche war 10 cm² groß. (Nach Haxel, Houtermans u. Seeger)

bei Zimmertemperatur verfolgt und nach einiger Zeit ein vorgeheizter Kupferblock mit dem Gold in Wärmekontakt gebracht. Bei dieser sprunghaften Erwärmung stieg auch die Nachemission rasch an, um dann bei der konstant gehaltenen höheren Temperatur erneut mit der Zeit abzuklingen. Interessanterweise verlief dieses Abklingen, wenn der Temperatursprung nicht allzu groß war, wiederum mit $1/t^2$ (α in der Nähe von 1), wenn man als Zeitpunkt den Moment der Temperaturerhöhung nimmt¹⁷⁾. Einige Zeit später wurde die Temperatur weiterhin stetig erhöht. Dabei wurde ein ähnlicher Verlauf der „Ausheizkurve“ erhalten wie in Bild 2. Die insgesamt durch Temperaturerhöhung befreite Elektrizitätsmenge ist durch die schraffierte Fläche dargestellt. Ein kleiner Temperatursprung (obere Kurve in Bild 3) ergibt zunächst nur eine kleine sprunghafte Erhöhung, dafür viele Elektronen bei dem anschließenden Ausheizen. Bei einem großen Temperatursprung werden zunächst sehr viel mehr Elektronen emittiert, dafür ergibt das anschließende Ausheizen entsprechend weniger Elektronen. Die Gesamtzahl der insgesamt befreiten Elektronen, d. h. also die schraffiert gezeichnete Fläche, ist in beiden Fällen gleich und hängt somit von der Geschwindigkeit des Ausheizens gar nicht ab. Diesem „Gesetz der konstanten Ladungssumme“ entspricht in der Physik der Leuchtstoffe ein „Gesetz der konstanten Lichtsumme“.

Überhaupt verhält sich die Nachemission sehr ähnlich wie das Nachleuchten der Kristall-Phosphore: Abklingen bei konstanter Temperatur und Verhalten bei Temperaturänderungen sind ganz gleichartig. Nachdem 1950 und 51 Kramer¹⁸⁾ auch bei einigen Nichtmetallen das Auftreten einer Nachemission beobachtet und 1952 auf die Analogie zur Phosphoreszenz hingewiesen hatte¹⁹⁾, wurden Untersuchungen an Leuchtstoffen angestellt, und zwar

¹⁷⁾ Diese Untersuchungsmethodik wurde von F. Roubinek u. R. Seidl, Czechosl. J. Physik, 2, 84 [1953] zu einem System von Temperatursprüngen ausgebaut, das ebenso wie die Methode des kontinuierlichen Aufheizens Energiebestimmungen gestattet.

¹⁸⁾ J. Kramer, Z. Physik 128, 538 [1950]; 129, 34 [1951].

¹⁹⁾ J. Kramer, ebenda 133, 629 [1952].

unabhängig voneinander von Lepper²⁰⁾ und Bohun²¹⁾. Lepper untersuchte mit Silber-Ionen aktiviertes Natriumchlorid und mit Mangan-Ionen aktiviertes Calciumsulfat, Bohun natürlichen Flußspat und Korund. Die Nachwirkung wurde durch Röntgenbestrahlung erregt. Sodann wurden gleichzeitig die Nachemission und das Nachleuchten (Lumineszenz) gemessen, und zwar zunächst das Abklingen bei Zimmertemperatur (Bild 4 am Beispiel des

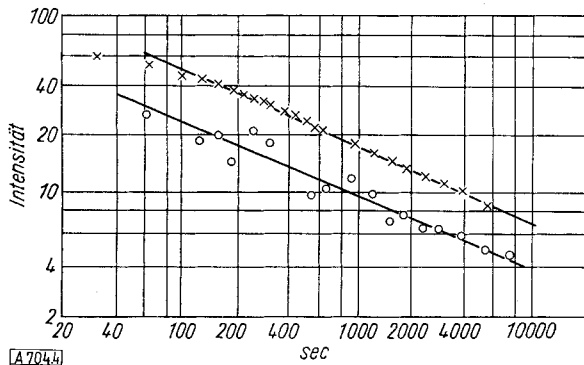


Bild 4
Abklingkurven der Elektronenemission (o) und Phosphoreszenz (x) von $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Mn}$ (nach Lepper)

$\text{CaSO}_4 \cdot \text{Mn}$) und dann bei Erwärmung (Bild 5). Sowohl die Abklingkurven, die auch hier in doppelt-logarithmischer Darstellung Geraden ergeben und damit der Beziehung (1) gehorchen, als auch die Ausheizkurven („Glow-Kurven“) entsprechen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit. Lepper konnte zeigen, daß CaSO_4 ohne Mangan-Aktivator, das also

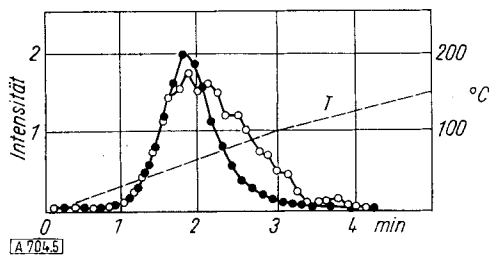


Bild 5
Glow-Kurven der Elektronenemission (o) und Lumineszenz (•) von $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Mn}$ (bei 850 °C getempert) (nach Lepper)

nicht nachleuchtet, trotzdem Elektronen nachemittiert, und daß sich diese Nachemission beim Ausheizen ganz gleichartig verhält wie diejenige von Mangan-haltigem CaSO_4 (Bild 6). Die Nachemission ist also nicht an Leuchtzentren gebunden und wird von etwa vorhandenen Leuchtzentren auch nicht beeinflusst.

Die Parallele zwischen Nachemission und Nachleuchten kann weiter gezogen werden. Kramer¹³⁾ beobachtete z. B. an frisch zerkleinertem Flußspat das Abklingen der infolge der mechanischen Bearbeitung auftretenden Nachemission. Diese Emission ließ sich wesentlich verstärken, wenn

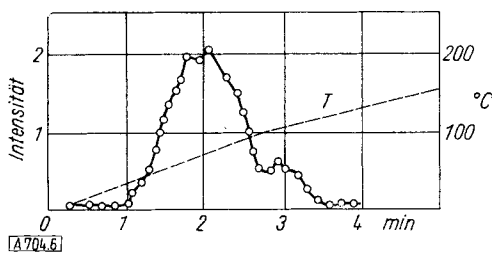


Bild 6
Glow-Kurve der Elektronenemission von reinem CaSO_4 (bei 850 °C getempert) (nach Lepper)

²⁰⁾ J. Lepper, Z. Naturforsch. 10a, 47 [1955].

²¹⁾ A. Bohun, Czechosl. J. Physik 5, 224 [1955]; 5, 429 [1955].

die Substanz während der Messung mit ultrarotem Licht, in anderen Fällen auch mit sichtbarem Licht bestrahlt wurde: Die Elektronen wurden „ausgeleuchtet“. Durch ultrarotes Licht kann man also Elektronen aus dem Kristall herausholen, die vermutlich sonst erst bei höherer Temperatur emittiert worden wären. Dies gilt natürlich auch dann, wenn die Dunklemission bei der tiefen Temperatur bereits unter die Nachweisbarkeitsgrenze abgeklungen ist. Der Kristall ist dann immer noch photoempfindlich, indem er Elektronen bei Einstrahlung von ultrarotem oder sichtbarem Licht emittiert. Mit zunehmendem Alter des zerkleinerten Flußspats verschwindet auch die erhöhte Photoempfindlichkeit²²⁾. Der entsprechende Effekt des Ausleuchtens bei Leuchtstoffen ist altbekannt²³⁾.

Physikalische Deutung der verzögerten Elektronenemission

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigen ein gleichartiges Verhalten der verzögerten Emission von Elektronen (Nachemission) und der von Licht (Nachleuchten) bei Kristall-Phosphoren. Beide Emissionsarten werden durch Bestrahlung mit energiereichen Lichtquanten, durch Elektronenbeschuß, durch Glimmentladungen und durch mechanische Bearbeitung erregt. Das Abklingen, sowohl im Dunkeln wie unter der Einwirkung langwelligen Lichtes, und das Verhalten bei Temperaturänderungen sind gleichartig.

Es liegt nahe, daß derselbe Mechanismus, der das Nachleuchten bewirkt, auch an der Nachemission von Elektronen beteiligt ist.

Für jeden Ionenkristall können die möglichen Energiezustände wie beim Atom durch Terme beschrieben werden, die jedoch durch die gegenseitige Wechselwirkung der Kristallbausteine zu Bändern verbreitert sind. Befinden sich alle Kristallbausteine im Grundzustand, so ist das oberste Elektronen-haltige Band, das Valenzband, voll besetzt. Einem Elektron im Valenzband kann dann nur dadurch Energie zugeführt werden, daß es ins nächste Band, das Leitungsband, angehoben wird. Diese Energie, der Bandabstand E , beträgt z. B. bei Natriumchlorid 7,84 eVolt²⁴⁾. Wird die Energie in Form eines Lichtquants zugeführt, so darf die Wellenlänge des Lichts also höchstens $\lambda = hc/E = 1580 \text{ \AA}$ sein (Grundgitter-Absorption). Langwelligeres Licht wird nicht absorbiert bis die Ionenschwingungen bei $\lambda = 10 \mu$ einsetzen. Natriumchlorid ist daher für sichtbares Licht durchsichtig. Ein energiereiches Elektron, das sich etwa im Leitungsband oder einem noch höheren Band befindet, ist innerhalb des Ionenkristalls freibeweglich ähnlich einem Leitungs-Elektron im Metallkristall.

Diese Betrachtungen gelten für den Störstellen-freien Idealkristall. Ein Störstellen-haltiger Ionenkristall besitzt weitere mögliche Energiezustände, indem Elektronen vom Valenzband in Störstellen-Terme angehoben werden können. Die Energie, die hierzu benötigt wird, ist geringer als der Bandabstand. Die Terme liegen daher in der „verbotenen Zone“ zwischen Valenzband und Leitungsband. Im optischen Absorptionsspektrum machen sie sich als „langwelliger Ausläufer“ der Grundgitter-Absorption bemerkbar. Es gibt mehrere Störstellen-Modelle. Hier sei nur die Schottkysche Fehlordnung in der Gitterebene eines

²²⁾ Die erhöhte Photoempfindlichkeit teilweise oxydierter Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung untersuchten L. Grunberg u. K. H. R. Wright, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 232, 403 [1955] und E. Schmid u. K. Lintner, Anz. österr. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl. 1955, 158.

²³⁾ Ergebn. exakt. Naturw. XX, Seite 205.

²⁴⁾ Landolt-Börnstein, 6. Aufl. I, 4/150914.

Natriumchlorid-Kristalls herausgehoben (Bild 7). Der Kristall enthält unbesetzte Kationen- und Anionen-Gitterplätze. Ein unbesetzter Anionen-Platz kann durch ein einzelnes Elektron besetzt werden. Dieses Elektron befindet

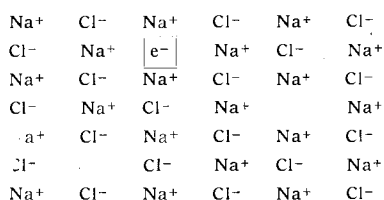


Bild 7

Schottkysche Fehlordnung in der Gitterebene eines NaCl-Kristalls: Eine Kationenfehlstelle und zwei Anionenfehlstellen, von denen eine mit einem Elektron besetzt ist („F-Zentrum“)

sich in einer energetisch höheren Lage als die Elektronen im Valenzband, ist jedoch nicht freibeweglich wie ein Elektron im Leitungsband. Mit Elektronen besetzte Störstellen machen sich im optischen Absorptions-Spektrum durch Banden bemerkbar: Der Kristall ist in bestimmten Wellenlängenbereichen im sichtbaren Gebiet undurchsichtig und daher farbig; besetzte Fehlstellen in Alkalihalogeniden ist die Modellvorstellung für die von R. W. Pohl und seiner Schule untersuchten „Farbzentren“. Außer dieser Farbzentren-Sorte gibt es noch mehrere andere, z. B. zwei Elektronen in einer Anionen-Lücke oder zwei benachbarte, einfach besetzte Anionen-Lücken, die aufeinander einwirken usw. Jede Zentrensorte hat eine bestimmte Tiefe ϵ , vom unteren Rand des Leitungsbandes aus gerechnet, die natürlich u. a. auch von der Art der Ionen, die den Kristall aufbauen, abhängt. Durch die thermische Bewegung der Ionen, die ein Zentrum umgeben, werden die Werte von ϵ und damit auch die optischen Absorptions-Spektren thermisch verbreitert. Bild 8 zeigt optische Absorptions-Spektren eines Kaliumchlorid-Kristalls, bei dem die Zentren durch „additive Verfärbung“ besetzt wurden²⁵⁾. Das Spektrum ist kontinuierlich und weist mehrere Maxima auf.

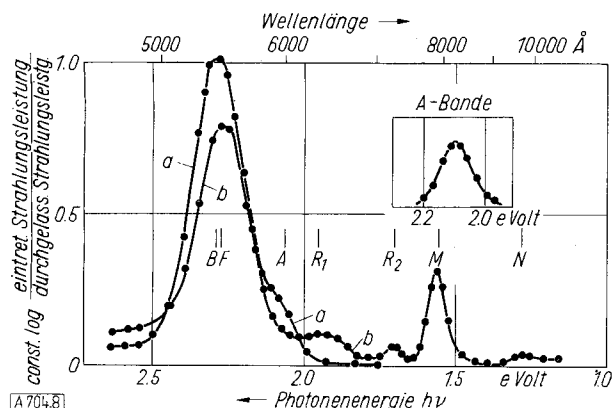


Bild 8

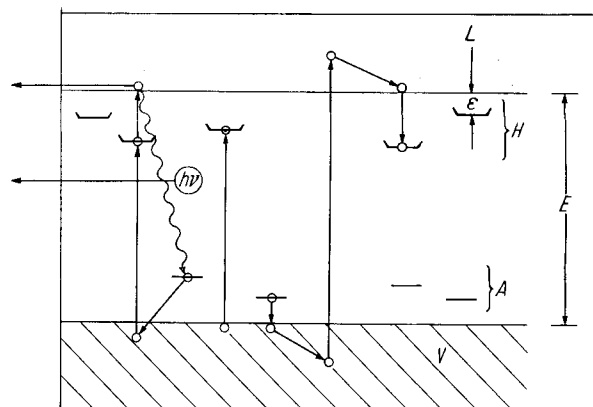
Optisches Absorptionsspektrum von KCl (gemessen bei -170°C) nach additiver Verfärbung und 62 bzw. 122 min Bestrahlung bei Zimmertemperatur mit Licht aus dem Bereich der F-Bande (Kurve a und b, nach Petroff)

Werden in den Kristall Schwermetall-Ionen eingebaut, so sind diese die Leuchtzentren des Nachleuchtens. Wenn die „Haftstellen“ der Tiefe ϵ mit Elektronen besetzt sind, etwa durch Lichteinstrahlung, Elektronenbeschuss oder eine andere Art der Erregung, werden durch die thermische Energie kT Elektronen aus Haftstellen in das Leitungsband

angehoben und sind dort freibeweglich (Bild 9). Die Besetzungsdauer einer Haftstelle ist gegeben durch

$$\tau_{\epsilon} = \tau_0 \cdot \exp(\epsilon/kT) \quad (2)$$

wobei τ_0 bei allen Phosphoren von der Größenordnung 10^{-8} sec ist²⁶⁾.



[A 704.3]

Bild 9

Energieschema eines gestörten Ionenkristalls. Ein Elektron kann aus dem Valenzband V auf dem Umweg über das Leitungsband L oder direkt in eine Haftstelle H der Tiefe ϵ angehoben werden. Die „Löcher“ im Valenzband können durch Ionisation von Aktivator-Atomen (Terme A) aufgefüllt werden. Die Entleerung der Haftstellen ins Leitungsband gibt Anlaß zur Emission von Elektronen oder Rekombination von Elektronen mit Aktivator-Ionen unter Emission von Lichtquanten. E = Bandabstand (Breite der „verbotenen Zone“)

Im Leitungsband L befindliche Elektronen können nun einmal mit einem Leuchtzentrum A unter Lichtabgabe rekombinieren (Bild 9). Dieser Prozeß wird als Nachleuchten beobachtet. Sie können auch strahlungslos unter Wärmeabgabe an das Gitter rekombinieren. Schließlich können sie – und so läßt sich die Nachemission erklären, – offenbar auch durch die Oberfläche hindurch den Kristall verlassen²⁷⁾. Der Mechanismus dieses Prozesses ist im einzelnen noch nicht geklärt und sei hier auch nicht näher diskutiert²⁸⁾. Im Laufe der Zeit werden die Haftstellen entleert, und die Emission von Licht oder Elektronen nach außen ist direkt proportional der Entleerungsgeschwindigkeit. Diese nimmt mit der Temperatur zu und dementsprechend auch die Emission. Wenn ein Maximum der energetischen Verteilung der Haftstellen überschritten wird, so wird bei kontinuierlichem Erwärmen auch ein Maximum der Emission überschritten. Aus der Glow-Kurve läßt sich also direkt ein Bild der Haftstellenverteilung gewinnen. Die mathematische Methode hierfür wurde von Randall und Wilkins²⁶⁾ sowie Garlick und Gibson²⁹⁾ entwickelt.

Bohun³⁰⁾ versuchte z. B. bestimmte bekannte Farbzentren von Natriumchlorid³¹⁾ den Maxima der Nachemission zuzuordnen (Bild 10). Diese Zuordnung ist jedoch noch sehr spekulativ und erfordert weitere Untersuchungen.

Wie ist die Nachemission bei Metallen zu deuten? Metalle besitzen keine Haftstellen für Elektronen und daher

²⁶⁾ J. T. Randall u. M. H. F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 184, 366 u. 390 [1945].

²⁷⁾ Die Nachemissionsfähigkeit eines Kristalls stellt also im Sinne Smekals eine strukturempfindliche Eigenschaft dar (Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) 2. Aufl. 24, 2, S. 795, 1933).

²⁸⁾ Aus der Parallelität der Ausheizkurven von Nachemission und Nachleuchten kann immerhin geschlossen werden, daß die Beschaffenheit der Oberfläche keinen allzu großen Einfluß auf die Nachemission besitzt. Auch die Austrittsarbeit scheint nach Versuchen von Bohun mit Silberhalogeniden keine große Rolle zu spielen. (Czechosl. J. Physik 4, 88 [1954]). Von Mott wird in einer Arbeit von L. Grunberg u. K. H. R. Wright, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 232, 403 [1955] ein plausibler Mechanismus angegeben.

²⁹⁾ G. F. J. Garlick u. A. F. Gibson, Proc. phys. Soc. [London] 60, 574 [1948].

³⁰⁾ A. Bohun, Czechosl. J. Physik 4, 91 [1954].

³¹⁾ F. Seitz: Zusammenfassender Artikel über Farbzentren, Rev. mod. Physics 26, 7 [1954].

²⁵⁾ S. Petroff, Z. Physik 127, 443 [1950]. Nach Röntgenverfärbung sowie an NaCl wurden ähnliche Banden beobachtet (tabelliert bei W. H. Duerig u. J. J. Markham, Physic. Rev. 88, 1043 [1952]).

sollten völlig reine Metalloberflächen auch keine Nachemission zeigen. Metalloberflächen an Luft von Atmosphärendruck sind stets mit einer dünnen Oxydhaut überzogen³²⁾, die ebenso wie massives Oxyd in der Lage sein soll, in Fehlstellen Elektronen zu speichern und nach geraumer Zeit zu emittieren.

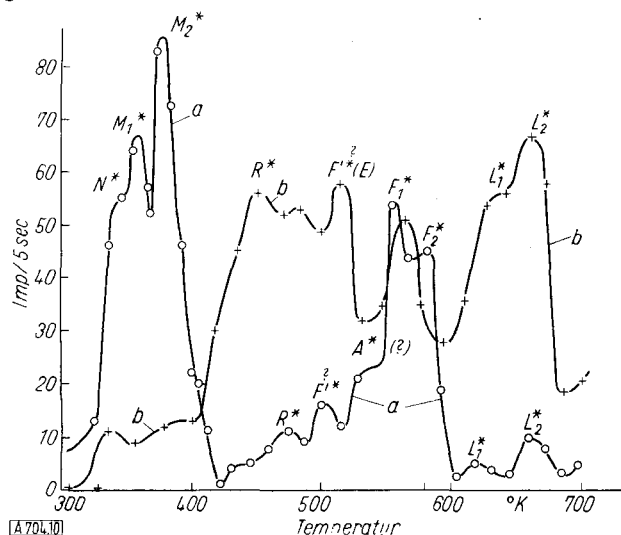


Bild 10
Verlauf der Nachemission von NaCl in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T nach Röntgenbestrahlung (60 kV-Wolfram-Bremsstrahlung; Dosis 10^3 r; 10^{15} F-Zentren/cm³). a) Einkristall, b) Pulver (nach Bohun)

Bereits 1940 stellte Tanaka¹¹⁾ fest, daß mit zunehmender Dicke der Oxydhaut auf Nickel auch die Nachemission, in diesem Fall durch Elektronenbeschuß erregt, anstieg. Da durch Heizen an Luft oxydiert wurde und andererseits die Störstellen bei der erhöhten Temperatur „ausheilen“, beobachtete er nach sehr starker Oxydation wieder

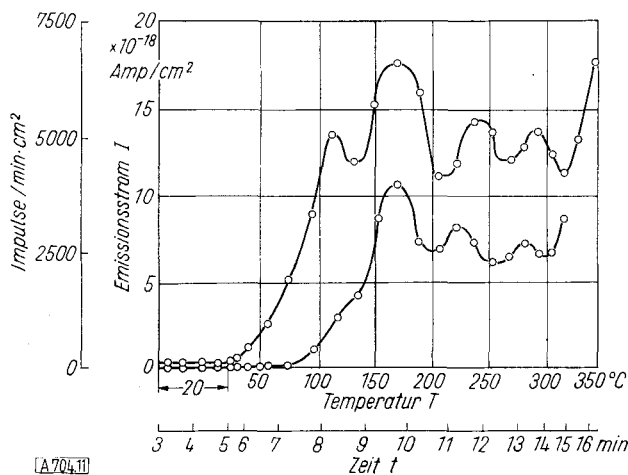


Bild 11
Nachstrom einer Molybdän-Probe nach Bestrahlung in Luft mit ultraviolettem Licht (obere Kurve) und sichtbarem Licht (untere Kurve). $t = 0$: Ende der Bestrahlung (nach Seeger)

eine geringere Nachemission. Dies konnte später an Aluminium, das durch ultraviolettes Licht erregt worden war, bestätigt werden³³⁾. Bei gleichem Oxydationsgrad emittierte ein Molybdän-Blech, das mit sichtbarem Licht bestrahlt worden war, erst oberhalb 70 °C. Nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht trat bereits bei Zimmertemperatur eine Emission auf, die oberhalb 150 °C analog der Nach-

emission nach einer Bestrahlung mit sichtbarem Licht verlief (Bild 11). In dem Energie-Schema der Mikrokristallite der Oxydschicht ist dies so zu verstehen, daß Elektronen in der Nachbarschaft von Störstellen Lichtquanten absorbieren und dadurch aus dem Valenzband direkt in die Terme dieser Störstellen angehoben werden. Langwelliges Licht vermag nur die Störstellen niederer Energie zu besetzen, während das Licht der Bogenlampe, das einen ultravioletten Anteil enthält, auch die energetisch höhergelegenen Störstellen besetzt (Bild 9). Ähnliches hat Kramer¹⁹⁾ an Gips beobachtet.

Diese Vorstellungen über den Mechanismus der Nachemission von Metallen wurden 1954 von Nassenstein³⁴⁾ ausgesprochen und kürzlich durch Untersuchungen der Emission von Wolfram³⁵⁾ im Hochvakuum bestätigt. 1952 hatten Schaetti und Baumgartner³⁶⁾ die Nachemission von Lithium-Antimon- und Caesium-Antimon-Aufdampfschichten untersucht und Beziehungen zu der von russischen Autoren beobachteten Lumineszenz dieser Schichten vermutet. Sie arbeiteten im Hochvakuum mit Hilfe eines Sekundär-Elektronen-Vervielfachers (SEV, Multiplier), wobei die Aufdampfschicht als lichtempfindliche Kathode geschaltet wurde (Photomultiplier). Der Vervielfacher besteht aus schaufelförmigen Blechen, an denen pro einfallendes Elektron ca. 3 Sekundär-Elektronen ausgelöst werden. Mehrere hintereinandergeschaltete Bleche erzielten eine millionenfache Verstärkung, ähnlich der Gasmultiplikation im Zählrohr. Mit einem gleichartigen Elektronen-Vervielfacher wurde Wolfram im Hochvakuum untersucht³⁵⁾. Es ergab sich, daß das Metall, das zunächst nach Elektronenbeschuß die normale Nachemission zeigt, „totgebrannt“ werden kann. D. h. es wird durch Ausglühen (ca. $\frac{1}{2}$ h bei 1000 °C) im Hochvakuum in einen Zustand versetzt, in dem es nach erneutem Elektronenbeschuß praktisch keine Nachemission mehr zeigt. Auch durch Oxydation wird die Oberfläche nicht in den früheren Zustand zurückversetzt. Erst wenn man durch Oxydation und mechanische Bearbeitung für eine genügende Anzahl von Elektronen-Fehlordnungstellen im Oxyd sorgt, ist die Randschicht wieder zu einer Nachemission nach Elektronenbeschuß fähig (Bild 12). Bei dem „Totbrennen“

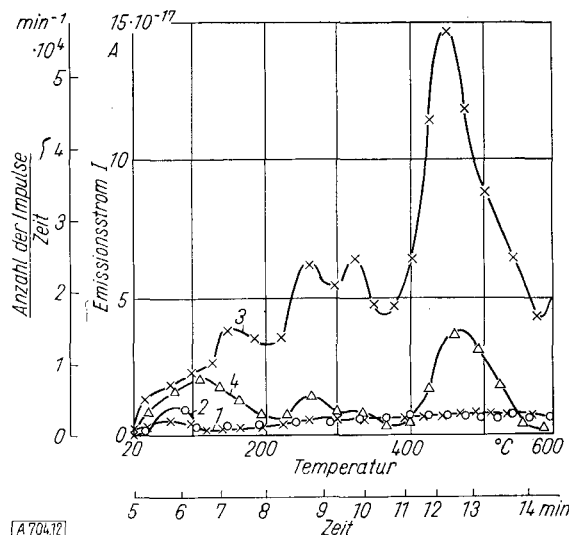


Bild 12
Nachstrom einer Wolfram-Probe nach Elektronenbeschuß (10 sec, 1000 V, 50 μ A) bei verschiedener Vorbehandlung der Probe. Kurve 1: Probe 30 min lang bei 1000 ° im Vakuum geglüht. Kurve 2: Probe danach 15 min lang bei 100 ° in 1 Atm Luft oxydiert. Kurve 3: Probe danach im kalten Zustand an Luft geschmirgelt. Kurve 4: Probe an Luft geschmirgelt ohne vorherige Oxydation. $t = 0$: Beginn des Beschusses. Von $t = 5$ min ab wurde die Temperatur stetig erhöht. (Nach Seeger)

³²⁾ J. H. De Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937, S. 102.

³³⁾ K. Seeger, Z. Physik 135, 152 [1953].

³⁴⁾ H. Nassenstein, Naturwiss. 41, 329 [1954].

³⁵⁾ K. Seeger, Z. Physik 141, 221 [1955].

³⁶⁾ N. Schaetti u. W. Baumgartner, Helv. physica Acta 25, 605 [1952].

werden zweifellos die „aktiven Zentren“ zerstört; die Oxydschicht dampft ab und das zurückbleibende blanke Wolfram enthält keine Haftstellen. Erst durch mechanische Bearbeitung werden in einer neuen Oxydschicht wieder Haftstellen gebildet.

Von den übrigen Deutungsversuchen³⁷⁾ sei lediglich die Hypothese von *Haxel, Houtermans* und *Seeger*¹⁵⁾ erwähnt, die nach *Lohff* und *Raether*³⁸⁾ vor allem die Elektronen-Emission bei Alkali-Metallen zu beschreiben scheint. Danach soll durch die mechanische Bearbeitung frisches, nichtoxydiertes Metall an die Oberfläche gelangen. Bei Reaktion mit elektronegativen Partnern, z. B. mit Sauerstoff, werden Elektronen emittiert. Ebenso reagieren im Hochvakuum frisch hergestellte Aufdampfschichten dieser Metalle mit Halogenen (*W. Geiger*³⁹⁾). Die freiwerdende Reaktionsenergie liegt bei diesen Metallen in der Größenordnung der Austrittsarbeit. Sie wird in einem gewissen Prozentsatz aller elementaren Reaktionsprozesse auf eines der beteiligten Elektronen übertragen, welches dann das Metall verlassen kann. Leider wurden bisher noch nicht die Emissions-Änderungen beim Aufheizen von Zimmertemperatur aus festgestellt, so daß Vergleiche mit anderen Messungen nicht möglich sind. Auch sind hier die Emissionsströme um viele Zehnerpotenzen höher als bei den anderen Nachemissionsmessungen.

Die Bezeichnung „Exo-emission“ sollte auf die Emission negativer Ladungsträger bei exothermen Prozessen und die Bezeichnung „Nachemission“, die an den analogen Prozeß des „Nachleuchtens“ erinnert, sollte für die Emission von Elektronen aus Haftstellen vorbehalten bleiben⁴⁰⁾.

Technische Anwendungsmöglichkeiten der Nachemission

Von bisher praktizierten technischen Anwendungen der Emission kann hier weniger die Rede sein als vielmehr von zukünftigen Anwendungsmöglichkeiten. Dies ist jedoch insofern problematisch, als die Anwendungsmöglichkeiten eng mit der noch ungeklärten physikalischen Deutung verknüpft sind.

Die Nachemission dürfte an der Wirkung oxydischer Katalysatoren bei chemischen Reaktionen stark beteiligt sein. Die Katalyse tritt häufig nur an besonders aktiven Zentren der Randschicht auf, also an Orten mit günstigen Elektronen-Austauschbedingungen⁴¹⁾. Sind die Zentren z. B. mit Elektronen besetzt, so wirken sie als Donatoren und katalysieren Acceptor-Reaktionen. Die Energie der Elektronen kann als Aktivierungs-Energie zur Einleitung der Reaktionen dienen. Durch die freiwerdende Reaktionswärme kann das aktive Zentrum erneut mit einem oder mehreren Elektronen besetzt werden. Um festzustellen, ob eine Substanz katalytisch wirksam ist, müßte man also etwa vorhandene Zentren, z. B. durch eine UV-Bestrahlung, besetzen und dann auf Nachemission prüfen. Untersuchungen dieser Art wurden bisher noch nicht publiziert.

Überhaupt können so Eignung und Verwendungsmöglichkeiten aller Stoffe untersucht werden, bei denen Fehlstellen in den Oberflächenschichten, die als Haftstellen für Elektronen wirken, an dem gewünschten Prozeß wesent-

lich beteiligt sind. Bei Sinterprozessen z. B. hat die Erfahrung gezeigt, daß Materialien mit guter Sinterfähigkeit besonders starke Nachemission aufweisen⁴²⁾.

Ebenso die *Silicose*^{19, 43)}: Nur frisch zerkleinerter und damit möglicherweise nachemittierender Quarzstaub ist nämlich *Silicose*-aktiv. Vielleicht lassen sich Zerkleinerungsvorgänge an vielen anorganischen Stoffen durch die Nachemission verfolgen und großtechnische Produktionsprozesse steuern. *Kramer*⁴⁴⁾ hat an Proben aus einer Kugelmühle festgestellt, daß mit zunehmender Zermahlung des Materials, solange also frische, mechanisch gestörte Oberfläche erzeugt wird, die Nachemission zu- und nach Überschreitung eines Maximums wieder abnimmt. Bei großer Mahldauer entsteht einerseits keine frische Oberfläche mehr, andererseits klingt die Nachemission mit der Zeit ab. Das Maximum der Nachemission wird also anzeigen, daß keine weitere Zerkleinerung mehr stattfindet.

Auch chemische Umwandlungen können die Fähigkeit zur Nachemission verändern. Z. B. zeigt Gips, der bei etwa 900 °C getempert und dabei teilweise in Calciumoxyd überführt wurde, stärkere Nachemission nach einer Röntgenstrahlung als solcher der bei höherer oder tieferer Temperatur getempert wurde¹⁹⁾. Möglicherweise werden in dem Zwischenzustand zwischen CaSO_4 - und CaO -Gitter besonders viele Störstellen, also Haftstellen für Elektronen ausgebildet. Auch Chinin-sulfat bringt sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen den Zähler zum Ansprechen¹⁹⁾.

Mit Hilfe der Nachemission kann man nach *Kramer*¹⁹⁾ auch „photographieren“. Wird auf eine Gipsplatte oder eine mit einer Oxyd-Schicht versehene Aluminiumplatte mit Röntgenstrahlen oder ultraviolettem Licht ein Bild entworfen und dann die Platte mit der Blendenöffnung eines Zählrohres abgetastet, so spricht das Zählrohr an den bestrahlten Stellen an. Natürlich ist es nicht nötig, daß man sich auf die im Dunkeln emittierten Elektronen beschränkt. Man kann die übrigen gespeicherten Elektronen ausleuchten und erhält je nach der Intensität des zum Ausleuchten benutzten Lichts eine mehr oder weniger große Empfindlichkeitssteigerung. Der benutzte Detektor darf dann natürlich nicht lichtempfindlich sein.

Eine Röntgen-Dosimetrie ist mit Hilfe der Nachemission ebenfalls möglich. Jedoch dürfte die Dosimetrie durch Lumineszenz im allgemeinen empfindlicher sein, da es sich bei dieser um einen Volumen-, bei der Nachemission jedoch nur um einen Oberflächeneffekt handelt.

Zunächst ist die Nachemission als Störeffekt aufgetreten, und zwar zuerst bei Photoplatten (*Russel*), später bei Zählrohren und neuerdings bei Photomultipliern (*Schaetti*). Wie die Emission auf Photoplatten einwirkt, wurde von *Grunberg*⁴⁵⁾, *Gobrecht* und *Barsch*⁴⁶⁾ und *Albrecht* und *Müller*⁴⁷⁾ untersucht. Wesentlich ist, daß bei Metallen über negative Sauerstoff-Ionen Wasserstoffperoxyd gebildet wird und in die Photoplatte diffundiert. Die Schwärzung photographischer Schichten muß also nicht notwendigerweise der mit einem Zählrohr gemessenen Emission proportional sein. Nichtmetalle, z. B. Steinsalz, können nach mechanischer Bearbeitung durch Lumineszenz eine Schwärzung bewirken⁴⁸⁾. Frisch hergestellte oder

³⁷⁾ *Bathow*⁸⁾ gibt unter Hinweis auf seine Experimente über die Nachemission bei allotropen Umwandlungen, beim Erstarren von Schmelzen sowie beim Erwärmen von Aufdampfschichten im Hochvakuum eine kritische Stellungnahme zu der Deutung von *Kramer*¹⁴⁾.

³⁸⁾ *J. Lohff* u. *H. Raether*, *Z. Physik* 142, 310 [1955].

³⁹⁾ *W. Geiger*, ebenda 140, 608 [1955].

⁴⁰⁾ Anm. b. d. Korr.: Diese Auffassung vertritt auch *H. Nassenstein* in einer inzwischen erschienenen zusammenfassenden Arbeit (*Z. Naturforsch.* 10a, 944 [1955]).

⁴¹⁾ *G. M. Schwab*, diese Ztschr. 67, 433 [1955].

⁴²⁾ Diskussionsbemerkung *DEHEMA-Kolloquium* 21. 10. 1955 Frankfurt a. M. u. priv. Mittell. *E. Houdremont*, Widia-Werke, Essen.

⁴³⁾ *A. Bohun*, *Czechosl. J. Physik* 5, 64 [1955].

⁴⁴⁾ *J. Kramer*, Mittellung *DEHEMA-Kolloquium* 21. 10. 1955, Frankfurt a. M.

⁴⁵⁾ *L. Grunberg*, *Proc. physic. Soc. [London]* B 66, 153 [1953]; zusammenfassender Artikel: *Research* 8, 210 [1955].

⁴⁶⁾ *G. Gobrecht* u. *H. Barsch*, *Z. Physik* 132, 129 [1952].

⁴⁷⁾ *C. Albrecht* u. *H. Müller*, *Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl.* 1955, 93.

⁴⁸⁾ *L. Grunberg* u. *K. H. R. Wright*, *Nature [London]* 174, 657 [1954].

„durchgeschlagene“ Zählrohre werden ausgeheizt. Bei Photomultipliern stören die nach einer Bestrahlung der Photokathode mit Licht verzögert emittierten Elektronen. Durch Zusatz von Erdalkali-Metallen, Thallium oder Mangan zur Caesium-Antimon-Schicht konnte *Schaetti*⁴⁹⁾ die Nachemission um fast zwei Zehnerpotenzen verringern, ohne die Lichtempfindlichkeit herabzusetzen. Im Sprachgebrauch der Lumineszenz könnte man hier von einer „Killer“-Wirkung reden. Andere Elemente (Selen, Gold, Indium und Silber) dagegen erhöhten die Nachemission. Da die Photomultiplier in der modernen Physik und Technik eine große Bedeutung besitzen, ist diese Beobachtung von erheblichem Interesse.

Nachweis der Emission

Abschließend seien die Nachweismöglichkeiten der Emission kurz diskutiert. Als Detektoren sind die Photoplatte, das Zählrohr und der Elektronenvervielfacher (Multiplier) angeführt worden. Die Photoplatte hat eine aufsammlende Wirkung und dürfte von Interesse sein, wenn geringe Intensitäten bei Zimmertemperatur im Dunkeln nachzuweisen sind. Das Zählrohr üblicher Art benötigt eine besondere Füllung, die häufig aus 90 Torr Argon und 10 Torr Alkohol-Dampf besteht. *Kramer* benutzt einen

⁴⁹⁾ N. Schaetti, Z. angew. Math. Physik [Basel] 4, 449 [1953].

offenen Spitzenzähler, der Luft von normalem Druck enthält. Da Elektronen mit den Sauerstoffmolekeln der Luft negative Ionen bilden, die nur bei Überspannung Zählimpulse auslösen, ist dieser Detektor für quantitative Messungen nicht zu empfehlen. Überdies hängt bei einem Spitzenzähler der räumliche Zählbereich von der angelegten Spannung ab. Erfolg verspricht die Anwendung des Durchflußzählers⁵⁰⁾, eines Zählrohres, das von technischem Methan von Atmosphärendruck durchströmt wird und mehrere parallel geschaltete Zähldrähte enthalten kann. Die Untersuchungssubstanz wird z. B. auf einem Schieber in das Zählrohr eingeführt. Eine Pumpanlage ist nicht erforderlich. Für Messungen im Hochvakuum gibt es die Methode, die Elektronen elektrisch zu beschleunigen und durch eine dünne Folie in ein Zählrohr zu schießen⁸⁾. Die Beschleunigung ist notwendig, da die emittierten Elektronen im Mittel nur eine Energie von weniger als 1 eVolt besitzen. Eine genügend dünne Folie ist jedoch sehr empfindlich gegenüber Druckbeanspruchung. Daher ist ein Elektronenvervielfacher als Detektor^{35, 38)} vorzuziehen. Die Untersuchungssubstanz könnte etwa mit Hilfe einer Vakuumschleuse eingeführt werden. Für viele Untersuchungen dürfte jedoch der Durchflußzähler ausreichen.

Eingegangen am 12. November 1955 [A 704]

⁵⁰⁾ H. Fischbeck, Diplomarbeit, Heidelberg 1955.

Analytisch-technische Untersuchungen

Neue Methoden zur Analyse Nitrose-haltiger Gase

Von Prof. Dr. K. PETERS und Dr. H. STRASCHIL

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe der T. H. Wien

Es werden Verfahren zur Bestimmung des „gebundenen Stickstoffes“ und für den „Oxydationsgrad“ nitroser Gase in Gegenwart von Sauerstoff beschrieben, bei denen feste Substanzen (Silberpermanganat, Natriumchlorit, Natriumcarbonat) als Absorptionsmittel angewandt werden. Diese Methoden sind den bisherigen Verfahren an Genauigkeit und Schnelligkeit überlegen und eignen sich sowohl für exakte Analysen bei der Untersuchung der Kinetik von Gasreaktionen, an denen Oxyde des Stickstoffes beteiligt sind, als auch für industrielle Betriebsanalysen.

Einleitung

Torf oder jüngere Huminsäure-reiche Braunkohlen absorbieren unter bestimmten Bedingungen die höheren Stickstoffoxyde aus Abgasen der Salpetersäurefabrikation schnell quantitativ, nehmen das Stickstoffmonoxyd aber praktisch nicht auf¹⁾.

Da Stickstoffmonoxyd bei den vorhandenen hohen Verdünnungen nur sehr langsam oxydiert wird, wurde die katalytische Beschleunigung dieser Oxydation eingehend untersucht²⁾. Für kinetische Messungen waren die bekannten analytischen Methoden zur Bestimmung des „gebundenen Stickstoffs“ sowie des Oxydationsgrades entweder zu wenig exakt oder sonst ungeeignet. Daher war es notwendig, neue, besser geeignete Analysenverfahren auszuarbeiten.

I. Bestimmung des „gebundenen Stickstoffs“

Bekannte Arbeitsweisen

Als „gebundener Stickstoff“ sollen alle Sauerstoff-haltigen Stickstoff-Verbindungen bezeichnet werden, die in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser spontan in Salpetersäure übergehen, also:

¹⁾ Unveröffentl. Unters. von K. Peters u. H. Göller s. a. H. Göller, Diplomarbeit, T. H. Wien 1951.

²⁾ H. Straschil, Diplomarbeit u. Dissertation „Untersuchungen über die katalytische Oxydation von Stickoxyd“, T. H. Wien 1955.

Stickoxyd, Distickstofftrioxyd, Stickstoffdioxyd und Distickstoff-tetroxyd, in feuchten nitrosen Gasen auch die Dämpfe von salpetriger Säure und Salpetersäure sowie Distickstoffpentoxyd, das in nitrosen Gasen ebenfalls vorkommen soll³⁾. Nicht inbegriffen ist dagegen N₂O. In nitrosen Gasen liegt der „gebundene Stickstoff“ hauptsächlich als Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd oder als Gemisch dieser beiden Oxyde vor.

Während Stickstoffdioxyd leicht quantitativ absorbiert werden kann, läßt sich das reaktionsträgere Stickstoffmonoxyd analytisch schwer erfassen. Das verdünnte Gas wird von elementarem Sauerstoff nur sehr langsam oxydiert, während andererseits auch alle gasvolumetrischen Verfahren⁴⁾ zu ungenauen Resultate ergeben. Abgesehen davon bedürfen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und damit auch von Stickstoffdioxyd alle Analysenmethoden, die auf der Messung des Verbrauches an Reduktions- oder Oxydationsmittel beruhen, zusätzlicher, oft unsicherer Bestimmungen.

Bei den kolorimetrischen Spurenanalysen nitroser Gase⁵⁾ wird deren Oxydationsgrad sogar oft vernachlässigt, wodurch erhebliche Analysenfehler entstehen können.

Bei einer oft angewandten Betriebsanalyse, der „Flaschenprobe“, wird eine gemessene Menge Nitrose-haltiger Gase mit überschüssigem Sauerstoff in einer großen Flasche viele Stunden lang über wenig Wasser aufbewahrt. Die entstandene Salpetersäure wird dann acidimetrisch bestimmt. Diese Methode erfordert jedoch sehr viel Zeit.

³⁾ R. A. Ogg jr., J. chem. Physics, 18, 770 [1950].

⁴⁾ G. v. Knorre u. K. Arndt, Ber. Berl. Akad. 32, 2136 [1899].

⁵⁾ Vgl. P. Schuftan, Brennstoff-Chem. 13, 104 [1932]. A. Guyer u. R. Weber, ebenda 14, 405 [1933]. H. Seebaum u. E. Hartmann, ebenda 16, 41 [1935].