

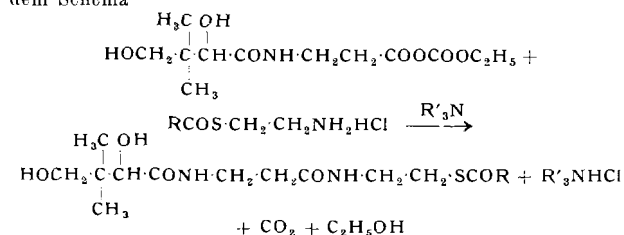
## Zur Herstellung von S-Acyl-pantetheinen

Von Dr. E. FELDER und Dr. D. PITRÉ

Forschungslaboratorien der Industria Chimica Dr. Fulvio Bracco, Mailand

S-Acetyl- und S-Benzoylpantethein wurden von R. Schwyzer<sup>1)</sup> durch Aufspaltung von Pantothenäure-äthylenimid mit Thioessigsäure bzw. Thiobenzoesäure hergestellt. E. Walton<sup>2)</sup> hat S-Acetylpantethein durch Umsatz von Pantethein mit Thioessigsäure erhalten.

Durch den Umsatz von S-Acyl-mercaptoäthylamin-hydrochlorid mit einem gemischten Anhydrid der Pantothenäure nach dem Schema



erhielten wir mit 50–70 % Ausbeute das entspr. S-Acylpantethein<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 35, 1903 [1952].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 1146 [1954].

<sup>3)</sup> Vgl. auch Th. Wieland u. E. Bockelmann, Naturwissenschaften 38, 384 [1951].

Die verwendeten S-Acyl-mercaptoäthylamin-hydrochloride wurden durch Erwärmen von β-Mercapto-äthylamin-hydrochlorid mit überschüssigem Säurechlorid nach Th. Wieland<sup>4)</sup> hergestellt. Zur Herstellung des gemischten Anhydrids der Pantothenäure wurde deren Tributylaminsalz in Äthylacetat bei –5 °C mit Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt, ein Mol Tributylamin und dann ein Mol S-Acyl-mercaptoäthylamin-hydrochlorid hinzugefügt. In 3 h auf Raumtemperatur gebracht, wurde nach Zugabe von weiterem Äthylacetat mit schwach angesäuertem Wasser wiederholt ausgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Konzentrieren im Vakuum kristallisierten einzelne Acylpantetheine spontan, andere wurden als Öl erhalten. Man reinigt sie entweder durch Umkristallisation oder Chromatographie an saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hergestellt wurden u. a.:

	Konsistenz
S-Acetylpantethein .....	Öl
S-Butyrylpantethein .....	Öl
S-Caproylpantethein .....	Öl
S-Capryloylpantethein .....	Honigartig
S-Lauroylpantethein .....	Honigartig
	Fp °C
S-Myristoylpantethein .....	43–44
S-Palmitoylpantethein .....	52–53
S-Stearoylpantethein .....	58–59
S-Benzoylpantethein .....	116
S-p-Brombenzoylpantethein .....	114–115
S-α-Naphthoylpantethein .....	105–108
S-β-Naphthoylpantethein .....	146–148

Eingegangen am 5. November 1956 [Z 405]

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 576, 20 [1952].

## Versammlungsberichte

### Deutsche Mineralogische Gesellschaft

17. bis 22. September 1956 in Marburg-L

Aus den Vorträgen:

O. BRAITSCH, Göttingen: *Röntgenographische und optische Untersuchungen an faserigen SiO<sub>2</sub>-Varietäten.*

Die beiden von Correns und Nagelschmidt nachgewiesenen Typen von Chalzedon sind die einzigen bis jetzt bekannten. Der Typ mit Faserachse [1120] ist aber häufiger als der Typ mit Faserachse [1100]. Die normalen Chalzedone zeigen allerdings ein Faserdiagramm mit einzelnen, gegenüber dem idealen Diagramm verschobenen Reflexen. Dies beruht auf dem geringen Regelungsgrad, wie aus einer Reihe von Übergangstypen geschlossen und theoretisch abgeleitet werden kann. Die Häufigkeitsverteilung der Kristallit-Lagen wird aus der Intensitätsverteilung der diatropen Netzebenen ermittelt und ihre Übereinstimmung mit der sphärischen Normalverteilung festgestellt. Die mikroskopisch einheitlichen Teilfasern sind selbst Kristallitbündel, die aber auch mit der c-Achse geregelt sind (Überindividuen). Sehr häufig zeigen die Teilfasern eine gesetzmäßige Schraubung. An mehreren Chalzedonen wurden sprunghafte Änderungen der Doppelbrechung in parallelen Zonen festgestellt. Sie entsprechen gleichsinnigen Änderungen des Orientierungsgrades. Zwischen berechneter und beobachteter Abnahme der Doppelbrechung eines Aggregats als Funktion des Orientierungsgrades wurde eine ausreichende Übereinstimmung gefunden. Als zusätzliche Faktoren beeinflussen der Wasser- bzw. Opal-Gehalt und bei guter Orientierung die Formdoppelung die Gesamtdoppelbrechung.

Beim Quarzin sind die aufbauenden Einzelkristallite der Fasern deutlich größer als in allen bisher untersuchten Chalzedonen. Lussatit ist eindimensional fehlgeordneter Tief-Cristobalit, die Faserachse ist aber nicht die Fehlordnungsrichtung, sondern steht auf ihr senkrecht.

K. DORNBERGER-SCHIFF, Berlin: *Neuere Erkenntnisse über Strukturen mit eindimensionaler Lagefehlordnung.*

Bei eindimensional fehlgeordneten Strukturen, bei denen die Fehlordnung nicht auf einer leichten Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander beruht, läßt sie sich folgendermaßen erklären:

Es gibt Symmetriebeziehungen derart, daß 2 oder mehr Lagen benachbarter Schichten zueinander möglich sind, wobei alle diese möglichen Lagen zu gleichen oder spiegelbildlich gleichen Schichtpaaren führen. Auf derartige Strukturen – OD-Strukturen 1. Art – sind Begriffe wie Raumgruppe, „Elementarzelle“ usw. nicht mehr anwendbar; es werden adäquate Begriffe zur Beschreibung derartiger Strukturen eingeführt.

Die Verteilung von „diffusen Stäben“ und „scharfen Punkten“ im reziproken Raum gibt Aufschluß über die Translationsvektoren

der Einzelschicht und mögliche „Packungsvektoren“, die die Über-einanderlagerung der Schichten beschreiben. Systematische Auslösungen geben über Symmetriebeziehungen innerhalb der Struktur Aufschluß, die sich als „Raumgruppoid“ zusammenfassen lassen.

K. DORNBERGER-SCHIFF, Berlin: *Bestimmung des Raumgruppoids an den Beispielen des Kurrolschen Salzes (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> und des Purpurogallins (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>).*

Es wurden für die α-Form des Kurrolschen Salzes und für kristallisiertes Purpurogallin die Translationen der Einzelschicht, die möglichen Packungsvektoren und die möglichen Raumgruppoiden bestimmt.

Für das Kurrolsche Salz ergibt sich eine OD-Struktur Typus A mit Packungsvektoren  $n \pm \frac{a}{4}$ ; die Raumgruppoid-Diskussion ergibt 3 mögliche Raumgruppoiden, von denen sich eines ausschließen ließe, wenn fehlgeordnete Kristalle zur Verfügung stünden. Eines der Raumgruppoiden kann auf Grund stereochemischer Überlegungen als unwahrscheinlich ausgeschaltet werden.

Für das Purpurogallin hat die Raumgruppoid-Diskussion ein eindeutiges Ergebnis, das sich in einer der internationalen Nomenklatur für Raumgruppen analogen Bezeichnung folgendermaßen angeben läßt:

$$\left\{ \begin{array}{c} 2 \pm \frac{1}{2} \\ b \end{array} \right\} \left( \left( \begin{array}{c} 2_1 \\ n_1 \pm \frac{1}{2} \end{array} \right) \right) < 2_1 > \frac{1}{a}$$

J. R. GOLDSMITH, Chicago und F. LAVES, Zürich: *Über die Mischkristallreihe Mikroklin-Albit.*

Bekanntlich bilden die bezüglich Al/Si ungeordneten Hochtemperaturmodifikationen des K- und Na-Feldspates (Sanidin und Barbit) eine lückenlose (mkl.) Mischkristallreihe. Während sich Beispiele dieser vollständigen Reihe in der Natur gebildet haben, kennt man in natürlichen Vorkommen keine nennenswerte gegenseitige Mischbarkeit der bezgl. Al/Si geordneten Tieftemperaturmodifikationen (Mikroklin und Albit). Im Hinblick auf die Kenntnis der Phasenbeziehungen der Feldspäte erschien eine kristallographische Untersuchung der Mikroklin-Albit-Beziehungen wünschenswert. Die auf Grund struktureller Überlegungen vermutete prinzipielle Realisierbarkeit einer vollständigen Mikroklin-Albit-Mischkristallreihe wurde experimentell bestätigt durch die Darstellung von Mischkristallen mit Zusammensetzungen von etwa 10, 20, 25, 50, 60, 80 Mol-% Albit in Mikroklin (bzw. 90, 80, 75, 50, 40, 20 Mol-% Mikroklin in Albit). Der röntgenographisch ermittelte Verlauf der Gitterkonstanten als Funktion der Zu-

sammensetzung weicht erheblich von einer linearen Beziehung ab. Die Darstellung der Mischkristalle gelang durch K/Na-Austausch im überhitzten geordneten  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ -Gerüst.

**TH. HAHN**, Cambridge (USA): *Die Lösung der Kristallstruktur von Diglyzin-hydrochlorid mit Hilfe der dreidimensionalen Minimumfunktion.*

Diglycin-hydrochlorid kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Formeleinheiten  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\cdot\text{HCl}$  pro Elementarzelle. Alle Atome befinden sich in der allgemeinen Punktlage. Die Gitterkonstanten sind ungefähr 18, 8 und 5 Å.

Alle mit  $\text{CuK}\alpha$  erreichbaren Reflexe wurden mit einem Einkristall-Spektrometer mittels eines Geiger-Zählrohrs gemessen. Die dreidimensionale Patterson-Funktion wurde berechnet und die verschiedenen Ordnungen der Minimumfunktion daraus auf graphischem Wege erhalten. Vektoren zwischen symmetrieäquivalenten Chlor-Atomen wurden dabei als „image seeker“ verwandt. In der hier vorliegenden Raumgruppe gibt es drei solcher Vektoren und demgemäß drei Sätze der  $M_2$ -Funktion. Je zwei dieser Funktionen wurden dann zu einer  $M_4$  kombiniert. Die Interpretation der so erhaltenen drei  $M_4$  Sätze ergab von den 11 Atomen (ausschließlich Wasserstoff) der Formeleinheit die Lagen von 10 mit allen drei Parametern so nahe den endgültigen, daß eine Elektronendichteprojektion genügte, um die Richtigkeit der so gefundenen Struktur zu bestätigen.

Die dreidimensionale Verfeinerung der Struktur ergab sehr genaue Werte für die Atomkoordinaten, die Atomabstände und die Winkel zwischen den chemischen Bindungen. Es liegen starke Andeutungen für anisotrope thermische Schwingungen der einzelnen Atome vor.

**F. HENKEL**, München: *Zur Theorie des Kristallisationsdrucks.*

Es wurden die bisherigen Methoden zur Berechnung des Kristallisationsdrucks diskutiert. Ein Verfahren zur Berechnung des hydrostatischen Kristallisationsdrucks in abgeschlossenen Räumen wird gegeben. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß der hydrostatische Kristallisationsdruck und der lineare Wachstumsdruck (nach C. W. Correns und W. Steinborn) identisch sind.

**E. HÖHNE**, Berlin: *Die Kristallstruktur des Belechtinits  $\text{PbCu}_{10}\text{FeS}_{17}$ .*

Wegen des relativ geringen Blei-Gehalts in der Struktur konnten die Blei-Lagen aus der Patterson-Projektion gefunden werden, was die Strukturbestimmung erleichterte. In der flachen orthorhombischen Zelle ( $a = 3,86$  Å,  $b = 14,67$  Å,  $c = 22,8$  Å) tritt neben der tetraedrischen Koordination von Schwefel um Kupfer auch eine ebene Dreiecksordination auf. Diese Dreiecke bilden innerhalb der Zelle paarweise parallele Bänder, zwischen denen Cu-Atome mit nur statistischer Belegung (Häufigkeit etwa 50 %) in tetraedrischer Koordination liegen. Die chemisch bestimmte Bruttoformel mußte auf Grund der Strukturbestimmung etwas abgeändert werden.

**G. KUNZE**, Darmstadt: *Die gewellte Struktur des Antigorits.*

Anders als beim Chrysotil —  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$  — führt beim Antigorit der Zusammenritt einer  $\text{Si}_2\text{O}_5$ - mit einer Brucit-ähnlichen Schicht nicht zur Ausbildung vollständiger zylindrischer Röllchen mit der kristallographischen a-Periode längs der Zylinderachse, sondern nur zu einer Krümmung um b. Der einsetzende Rollungsvorgang wird beim Antigorit wegen einer größeren Wechselwirkung zwischen zwei in Richtung c (= Schichtperiode) aufeinanderfolgenden Schichtpaketen abgefangen. Auf diese Weise bilden sich sog. „Halbwellen“, die ähnlich einer Sinuswelle alternierend aneinander gekoppelt sind. In der Überlappungszone beider Halbwellen koinzidieren gleichartige Atome (Koinzidenzkopplung). Dies führt zum Ausfall elektroneutraler Atomgruppen (Koinzidenzausfall), der sich mit streng definiertem (Überperioden-) Abstand wiederholt. Demgemäß ändert sich die chemische Strukturformel des Antigorits gegenüber Chrysotil, wobei diese chemische Abweichung eine direkte Funktion der Überperiode ist.

**F. LIPPMANN**, Göttingen: *Die Tonminerale des Göttinger Röt.*

Es wurden mergelige Tone des oberen Röt von Hünstollen und Tonschiefer des mittleren bis unteren Röt aus der Ziegelei Hölle (Kreis Göttingen) röntgenographisch und mit der Differentialthermoanalyse untersucht. Die wichtigsten Tonminerale der Fraktionen ( $< 2 \mu$ ) im oberen Röt sind Corrensit und dioktaedrischer Illit. Die Rotfärbung wird überall durch Hämatit erzeugt. Corrensit besteht in einer regelmäßigen Wechsellagerung von Elementarschicht des Chlorits und quellfähigem Vermikulit im Verhältnis 1 : 1.

**H.-J. MEYER**, Bonn: *Die Aufdampfung von radioaktiv indiziertem Natriumjodid auf Alkalihalogenid-Spaltflächen und sein molekulares Verhalten.*

Es wurden Methoden zur Messung der Oberflächendiffusion und des Kondensationskoeffizienten von radioaktiv indizierten Molekeln in einer Molekularstrahlapparatur beschrieben. Als Versuchssubstanzen dienten Jodide, vor allem Natriumjodid, die in extrem dünner Schicht auf Spaltflächen von Kaliumjodid und Kaliumbromid-Kristallen aufgedampft wurden. Die direkte Messung der Oberflächendiffusion erwies sich wegen der konkurrierenden Desorption der Molekeln als unmöglich. Für den Kondensationskoeffizienten wurde bis etwa 350 °C stets der Wert  $\alpha = 1$  gefunden.

Als Nebenergebnis wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Volumdiffusionskoeffizienten aus dem Zeitverlauf der Aufdampfung gefunden. Es wurden dabei vorläufige Werte des Koeffizienten der Volumen-Selbstdiffusion des Jod-Ions im Kaliumjodid-Kristall erhalten.

**H. NEELS**, Berlin: *Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten in wäßrigen Kaliumsulfat- und Kaliumchlorid-Lösungen. Übersättigung und Kristallform.*

Die Kenntnis des quantitativen Verlaufs einer Kristallisation ist eine wichtige Voraussetzung zu ihrer Beherrschung. Für die Kali-Industrie ist dies von unmittelbarem Interesse. Es wurde mit den einfachen Systemen  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  und  $\text{KCl—H}_2\text{O}$  begonnen. Die für das Kaliumsulfat bei 20, 40 und 60 °C und verschiedenen durch schnelle Unterkühlung erzielten Übersättigungen ermittelten Keimzahlen steigen zunächst mit der Temperatur beträchtlich an. Dasselbe gilt für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Die optimalen Bedingungen ließen sich bestimmen. Sehr gut konnte die Abhängigkeit der Tracht vom Grad der Übersättigung nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse am Kaliumchlorid bestätigten, daß die wäßrigen Lösungen sich nur wenig unterkühlen lassen. Die Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit wurde deshalb auch in Gegenwart von  $\text{PbCl}_2$  (1 : 8500) vorgenommen, um bei höheren Übersättigungen messen zu können.

Die Konzentration der Lösungen wurde refraktometrisch kontrolliert. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde als Gewichtszunahme pro Einheit der Oberfläche der Ausgangskristalle gemessen und die Anzahl Kristalle in der Volumeneinheit der Endlösung als Maß für die Keimbildungsgeschwindigkeit angegeben. Sämtliche Untersuchungen wurden in bewegter Lösung (150–1000  $\text{cm}^3$ ; 200 U/min) vorgenommen.

**W. NOWACKI** und **G. BERGERHOFF**, Bern: *Kristallstrukturelle Untersuchungen an Silicaten (Beryll, Bazzit).*

Bazzit und Beryll sind isotyp; Bazzit (Val Strem, Schweiz);  $a = 9,50$ ,  $c = 9,18$  Å; Beryll (S. Dacota, Kalif.);  $a = 9,22$ ,  $c = 9,18$  Å, Raumgruppe für beide  $D_{3h}^6$ -P 6/mcc. Se ersetzt im Bazzit Al bis zu  $2/3$  (10 % Se-Gehalt),  $\text{Al—O} = 2,10$  Å gegenüber  $1,95$  Å im Beryll ( $\text{R}_{\text{Al}} + \text{R}_{\text{O}} = 1,89$  Å). Die durch Se oder Alkalien ersetzten Al können in Bazzit und Beryll die Be-Atome ersetzen ( $\text{Be—O} = 1,68, 1,67$ ;  $\text{R}_{\text{Be}} + \text{R}_{\text{O}} = 1,56$  Å).

Zusätzliche Atome und Wasser-Molekeln sind in den Kanälen von Beryll und Bazzit enthalten, wie dies aus Fourier-Projektionen // c sehr gut ersichtlich ist (Zunahme der Höhe dieser Maxima von Beryll und Bazzit). Bazzit ist also ein Se-Beryll.

**W. NOWACKI** und **J. N. SILVERMAN**, Bern: *Die Kristallstruktur von basischem Zinkchlorid (II).*

Zinkhydroxychlorid (II) der Zusammensetzung  $\text{Zn}_5(\text{OH})_9\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde aus  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZnCl}_2$  synthetisiert. Es verliert Kristallwasser und nimmt es reversibel wieder auf (sehr langsam). Die rhomboedrische Struktur ( $a_{\text{H}} = 6,34$ ,  $c_{\text{H}} = 23,64$  Å,  $Z = 3$ ,  $D_{3d}^3$ — $\text{R}_3\text{m}$ ) ist eine Schichtstruktur bestehend aus  $(\text{Zn—OH})$  Hauptschichten vom C 6-Typ (deformiert), bei denen  $1/4$  der Zn (=  $\text{Zn}_{\text{II}}$ ) beidseitig senkrecht aus der Schicht verschoben sind, Cl und  $\text{H}_2\text{O}$  befinden sich in der Mitte zwischen den Hauptschichten; Koordinaten der  $\text{Zn}_{\text{I}}$  (in der Hauptschicht) = oktaedrisch-heteropolar (OH), der  $\text{Zn}_{\text{II}}$  = tetraedrisch-kovalent (O, Cl) (geordnete Doppelschichtstruktur mit undefinierten Metallionenschichten mit Lücken (Feitknecht)).

**A. PREISINGER**, Wien: *Über die Struktur der Uran-Glimmer.*

Unter Uran-Glimmer versteht man Verbindungen vom Typ  $\frac{z}{n} \text{Me}[(\text{UO}_2)(\text{zO}_4)] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ; wobei  $z = \text{P, As oder V}$  und  $\text{Me} = \text{K, Na, NH}_4, \text{H, Mg, Ca, Ba, Cu, Mu, Fe oder Al}$  bedeuten,  $n$  hängt hierbei von der Wertigkeit des Me ab,  $m$  kann die Werte 0 bis 12 annehmen. Strukturell sind zwei Gruppen zu unterscheiden. In der ersten besitzt das  $\frac{z}{n} [(\text{UO}_2)(\text{zO}_4)]$ -Netz eine tetragonale Symmetrie, in der zweiten eine monokline. Ein tetragonales Netz haben alle Uranylphosphate bzw. -arsenate, ein monoklines alle

Uranyl-vanadate. Die strukturellen Unterschiede werden am Uranocircit ( $\text{Ba}_2(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) (Malcic und Preisinger) und am wasserfreien Carnotit ( $\text{K}[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$ ) (Preisinger) gezeigt.

H. SAALFELD, Würzburg: Zur Entwässerung des Hydrargillits.

Die Entwässerung Hydrargillit  $\rightarrow$  Böhmit,  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi\text{-AlO}(\text{OH})$  wurde an Einkristallen untersucht. Im hydrothermalen Bereich verläuft diese Entwässerung quantitativ. Erhitzung der Einkristalle an Luft führt nicht zu Böhmit, sondern zu nahezu wasserfreien Übergangsphasen niedrigen Ordnungsgrades.

Röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß bei der hydrothermalen Entwässerung gewisse Gitterrichtungen des Hydrargillits erhalten bleiben, die zu verschiedenen Orientierungen der Böhmitzellen führen. Diese Orientierungen wurden gemessen und kristallchemisch gedeutet.

H. URBAN und G. PFEFFERKORN, Münster: Elektronenmikroskopische Mineraluntersuchungen an Mikrotomschnitten.

Verschiedene elektronenmikroskopische Präparations- und Untersuchungsverfahren werden seit längerer Zeit für mineralogische Aufgaben herangezogen (Morphologie sublichtmikroskopischer Einzelteilchen, Veränderungen an Oberflächen usw.).

Es wird gezeigt, daß auch die Mikrotomschnitt-Technik, die bisher fast nur auf biologische Objekte angewandt wurde, in der Lage ist, bei der Lösung mineralogischer Probleme zu helfen. Besonders bewährt sich diese Methode bei der Betrachtung von Aggregaten, die sich aus sublichtmikroskopischen Einzelindividuen und Zwischenräumen zusammensetzen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen am Beispiel des Glaukonits ergeben einen deutlichen Einblick in den inneren Aufbau der Körner und lassen Rückschlüsse auf den Aggregationsmechanismus zu. Die Mikrotomschnitt-Technik läßt sich auch auf andere Minerale und Mineralaggregate anwenden. Bei geringen Härten (wie z. B. im Falle des Glaukonits) wurden bereits mit Glasmessern befriedigende Resultate erzielt.

H. WINKLER, Marburg: Experimentelle Metamorphose von Tonen.

Verschiedene Tone wurden bei 2000 atm  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck der Metamorphose zwischen 400 bis 750 °C unterworfen. Aus Kaolinit-reichem Ton bildet sich ab mindestens 500 °C neben Quarz ein Sillimanit-Mullit-Mischkristall, während bei Illit-reichen Tönen sich dieser erst ab 625 °C bildet. Auch die Temperatur beginnender Kristallisation anderer Minerale hängt erheblich von der Gesteins-

zusammensetzung ab. — Wichtige Umwandlungen bei Tönen sind: Beginn des Abbaus von Illit bei ca. 525 °C (bei kalkfreien Tönen) bzw. bei ca. 400 °C (bei kalkhaltigen Tönen), wobei sich Biotit bildet, dem auch Cordierit beigesellt sein kann. Mit beginnendem Abbau des Biotits ab ca. 650–675 °C tritt weitere kräftige Cordierit-Kristallisation unter gleichzeitiger Bildung von K-Feldspat ein, wenn außer Quarz auch Al-Komponente verbraucht werden kann. — Die beginnende Koexistenz von Cordierit + K-Feldspat, unter Abwesenheit von Muskovit, wird als kennzeichnend für die obere Grenze der Amphibolit-Fazies zur Pyroxen-Hornfelsfazies angesehen; sie liegt auf Grund der Experimente an Tönen bei  $670 \pm 15$  °C. Als untere Grenze der Amphibolit-Fazies kann die beginnende Bildung von An-Plagioklas angesehen werden, die bei einem Illit-reichen Ton, welcher 9 %  $\text{CaCO}_3$  enthält, bereits bei 390 °C einsetzt. — Ab 700 °C bildet sich aus Illit-reichen, aber kalkfreien Tönen viel granitähnliche Teilschmelze neben Cordierit  $\pm$  Quarz.

K. SPANGENBERG, Tübingen: Beiträge zur Kenntnis der hydrothermalen Erhärtung von technischen kalk- und zementgebundenen Massen.

Zur Ermittlung der im System  $\text{CaO-SiO}_2 (\pm \text{Al}_2\text{O}_3) - \text{H}_2\text{O}$  unter hydrothermalen Bedingungen auftretenden Phasen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Ausgangsmaterial, Zeitdauer, Temperatur und Druck konnten bei diesen Synthesen nicht denen bei der technischen Herstellung von dampfgehärteten Leichtbaustoffen oder Kalksandsteinen entsprechen. Daher wurden weitgehend den technischen Bedingungen angepaßte Versuche mit feinstem Quarzmehl und technischem Branntkalk bzw. Portlandzement (mit H. Neese) unternommen. Sie ergaben als mikrokristalline Neubildung zwei Phasen der Zusammensetzung  $x\text{CaO-SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei  $x \sim 0,8$  bis 1,3 und  $y \sim 0,9$  bis 1,6. Die Substanz zeigt weitgehende Gleichheit der einerseits mit Kalk, andererseits mit Portlandzement hergestellten Produkte.

In einer weiteren Arbeit (mit E. Müller) wurden kalksandsteinähnliche Versuchskörper angefertigt und untersucht. In Abhängigkeit vom  $\text{CaO:SiO}_2$ -Verhältnis und von den Ausgangsmaterialien (Dörentruper Sand, grobes Quarzmehl,  $\text{CaO}$  p. a. oder technischer Branntkalk) ergaben sich bei stets gleichgehaltenen hydrothermalen Versuchsbedingungen meist submikroskopische Kalkhydrosilicat-Phasen der oben angegebenen Zusammensetzung neben  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  und, bei nachträglicher  $\text{CO}_2$ -Einwirkung,  $\text{SiO}_2$ -Gel als Neubildung. Die Abhängigkeit der Druck- und Abriebfestigkeit, des Raumgewichtes und der Porosität von Art und Menge der Neubildungen wurde untersucht. [VB 849]

## Conference on the Physics of Semiconductor Surfaces, Philadelphia

von 4. bis 6. Juni 1956

Auf der internationalen Konferenz über die Physik der Halbleiteroberfläche in Philadelphia (Pennsylvania, USA)<sup>1)</sup> wurde ein umfassender Einblick in die während der letzten Zeit auf diesem Gebiet erzielten Erkenntnisse und Ergebnisse vermittelt. Die Vortragenden Wissenschaftler stammten insbesondere aus den USA, Frankreich, Großbritannien, Holland und Deutschland.

Während des letzten Jahrzehnts haben der Entwicklung der Oberflächenphysik von der experimentellen Seite her im Wesentlichen zwei Errungenschaften zum Fortschritt verholfen: die moderne Ultrahochvakuumtechnik, die Experimente bei Drucken von  $10^{-10}$  Torr an reinsten Halbleiteroberflächen ermöglicht, und die Präparationstechnik, als Ergebnis der Halbleitertechnologie, die es zuläßt, sowohl reinste als auch definiert dotierte Halbleiter, also Präparate mit exakt vorgebbare Lage des Fermi-Potentials, für Oberflächenexperimente herzustellen. Von der theoretischen Seite her haben die quantenmechanischen und statistischen Vorstellungen über die Struktur des Kristallinnern, die auch unter gewissen zusätzlichen Annahmen für die Kristalloberfläche Gültigkeit besitzen, die Oberflächenphysik vorangetrieben.

Die Oberflächenphysik besitzt technische Bedeutung: Effekte wie Leckstrom und Rauschen von Transistoren und Dioden sind spezifische Effekte der Halbleiteroberfläche; die Vorgänge bei der heterogenen Katalyse und Metalloxydation stehen ebenfalls in enger Verbindung mit dem Verhalten der Festkörperoberfläche. Eine Reihe von Vorträgen befaßte sich mit neuen Methoden zur Erforschung der Kristalloberfläche, insbesondere von Germanium und Silicium; dann folgten Vorträge aus dem Gebiet der heterogenen Katalyse und abschließend der Oxydation.

Es bestehen Gründe dafür, daß das Energieschema eines Halbleiters an der Kristalloberfläche sowohl einen Potentialsprung

als auch eine Aufbiegung der Bandränder besitzt. Die Verhältnisse sind noch komplizierter, wenn die Oberfläche mit einer Oxyd-Schicht bedeckt ist, die verschieden stark sein kann und unter normalen Bedingungen beim Germanium und Silicium etwa 10 bis 50 Å dick ist. Die Potentialanfbiegung am Kristallrand ist zurückzuführen auf Gitterleerstellen, Zwischengitterplatzbesetzungen und Fremdgitterbausteine, die infolge der Bearbeitung des Halbleiters mit hoher Konzentration an dessen Oberfläche liegen. Diese Störstellen wirken als Oberflächen-Haftstellen und fangen Elektronen bzw. Defektelektronen aus der Randschicht des Halbleiters ein. Weiter kommen Tamm- und Shockley-Oberflächenzustände und besonders chemisorbierte Gase als Oberflächen-Haftstellen (Oberflächen-,traps<sup>4)</sup>) in Frage. Diese kann man durch Angabe ihrer Energieniveaus innerhalb des verbotenen Bandes des Halbleiters, durch ihre Flächenkonzentration und durch die Einfangwahrscheinlichkeiten von Elektronen und Defektelektronen charakterisieren. Man unterscheidet Oberflächentraps hoher Einfangwahrscheinlichkeit („fast states“), die Relaxationszeiten in der Größenordnung einer  $\mu\text{sec}$  aufweisen und solche mit niedriger Einfangwahrscheinlichkeit („slow states“) mit Relaxationszeiten in der Größenordnung einer sec und mehr. Man ist heute der Ansicht, daß die fast states unmittelbar auf der Oberfläche des Grundgitters liegen, also von Gitterdefekten herrühren müssen oder Tamm- bzw. Shockley-Oberflächenzustände sind. Diese Möglichkeiten wurden insbesondere von C. Herring und P. Handler diskutiert. Letzterer zog weiter in Erwägung, daß eine hohe Konzentration von Acceptor-Oberflächentraps auf reinstem Germanium und Silicium existieren muß, da die Oberflächen-Gitterbausteine freie Valenzen besitzen. Diese können durch Einfang von Elektronen aus der Randschicht unter Aufbau von Elektronenpaarbindungen abgesättigt werden, wobei die Randschicht elektronenverarmt. Diese Deutung stimmt überein mit Versuchsergebnissen von P. Handler, der durch Beschuß mit Argon-Ionen und anschlie-

<sup>1)</sup> Die Manuskripte der Vorträge, die den Zuhörern zugänglich waren, sollen in Buchform bei der University of Pennsylvania Press erscheinen.