

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

H. SAALEFIELD, Würzburg: Zur Entwässerung des Hydrargillits.

Die Entwässerung Hydargillit  $\rightarrow$  Böhmit,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \chi\text{-Al(OH)}$  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 Hydargillits erhalten bleiben, die zu verschiedenen Orientierungen der Böhmitzellen führen. Diese Orientierungen wurden gemessen und kristalchemisch gedeutet.

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

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 Mikrotomtechnik, 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 Mikrotomtechnik 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. WINCKLER, 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 Kaolinitreichen Ton bildet sich ab mindestens 500 °C neben Quarz ein Sillimanit-Mullit-Mischkristall, während bei Illit-reichen Tonen sich dieser erst ab 625 °C bildet. Auch die Temperatur beginnender Kristallisation anderer Minerale hängt erheblich von der Gesteins-

zusammensetzung ab. — Wichtige Umwandlungen bei Tonen sind: Beginn des Abbaus von Illit bei ca. 525 °C (bei kalkfreien Tonen) bzw. bei ca. 400 °C (bei kalkhaltigen Tonen), 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 Tonen 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 Tonen 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  $\text{CaO}-\text{SiO}_2 (\pm \text{Al}_2\text{O}_3)-\text{H}_2\text{O}$  unter hydrothermalen Bedingungen auftretenden Phasen liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Ausgangsmaterial, Zeitspanne, 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 Brantkalk bzw. Portlandzement (mit H. Neese) unternommen. Sie ergaben als mikrokristalline Neubildung zwei Phasen der Zusammensetzung  $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis und von den Ausgangsmaterialien (Dörentruper Sand, grobes Quarzmehl,  $\text{CaO}$  p. a. oder technischer Brantkalk) 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 Drukken 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 vorgebbarer Lage des Fermi-Potentials, für Oberflächenexperimente herzustellen. Von der theoretischen Seite her haben die quantenmechanischen und statistischen Vorstellungen über die Struktur des Kristallinern, 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

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

als auch eine Außierung 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“) in Frage. Diese kann man durch Angabe ihrer Energieniveaus innerhalb des verbotenen Bandes des Halbleiters, durch ihre Flächenkonzentration und durch die Einfangwahrscheinlichkeit von Elektronen und Defektelektronen charakterisieren. Man unterscheidet Oberflächentraps hoher Einfangwahrscheinlichkeit („fast states“), die Relaxationszeiten in der Größenordnung einer μsec 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-

Bendes Ausheizen im Ultrahochvakuum saubere, Oxyd-freie Oberflächen erzeugte, was durch niedereenergetische Elektronenbeugung nachgewiesen werden konnte. Bei  $10^{-9}$  Torr dauert es mehrere Stunden, bis diese Oberflächen mit einer einmolekularen Oxyd-Haut überzogen sind, und es ist überraschend, daß während dieser Zeit die Oberflächenleitfähigkeit unerwartet groß ist, und eine dünne Oberflächenschicht p-Leitung zeigt. Auf Grund von Messungen des Kontaktspotentials, der Photoleitfähigkeit, der Oberflächenleitfähigkeit, der Oberflächenkapazität, der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, der Kanalleitfähigkeit und insbes. der Feldeffektleitfähigkeit, einer Methode, die sich besonders bewährt hat und bei der zur Änderung der Ladungsträgerkonzentrationen an der Oberfläche ein elektrisches Feld senkrecht zu dieser angelegt wird, konnten eine Reihe von Daten der Oberflächentraps ermittelt werden. *W. L. Brown, W. H. Brattain, C. B. G. Garrett und H. C. Montgomery* fanden bei geätzten, also mit dünnen Oxyd-Schichten behafteten Germanium-Oberflächen, außer einem diskreten Niveau der slow states etwa 0,15 eV unterhalb der Mitte des verbotenen Bandes mit einer Konzentration von  $10^{11}$  Zuständen/cm<sup>2</sup> und einem zweiten diskreten Niveau von unbekannter Konzentration und Lage oberhalb der Mitte des verbotenen Bandes eine kontinuierliche Verteilung von slow states innerhalb des verbotenen Bandes mit einer Konzentration von  $10^{11}$  bis  $10^{12}$  Zuständen/cm<sup>2</sup> eV. Diese Haftstellen haben Acceptorcharakter mit einem Verhältnis der Einfangwahrscheinlichkeiten für Defektelektronen zu Elektronen von ungefähr 150.

Die slow states sind wahrscheinlich an der Oberfläche der Oxyd-Schicht oder innerhalb derselben lokalisiert. Dies folgt aus der starken Abhängigkeit ihrer Einfangwahrscheinlichkeiten von der Dicke der Oxyd-Schicht und der Abhängigkeit der Haftstellen-Niveaus und der Einfangwahrscheinlichkeiten von dem die Oberfläche bedeckenden Gas, woraus geschlossen werden kann, daß es sich um Chemisorptionsvorgänge handelt. Die Liste der Daten der slow states ist z. Zt. noch sehr lückenhaft. Vermutlich steht das sog.  $\frac{1}{2}$ -Rauschen mit den slow states im Zusammenhang und kann durch fluktuierende Besetzung dieser Oberflächentraps gedeutet werden.

Bei der heterogenen Katalyse kommt es bekanntlich zu einem Elektronentransfer zwischen den Reaktionspartnern und dem Katalysator. *K. Hauffe* diskutierte den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lage der Austauschpotentiale der Reaktionspartner und des Fermi-Potentials des Katalysators unter Berücksichtigung der Potentialaufbiegung der Bandränder durch Raumladungs-Randschichten. Die Ergebnisse lassen sich an Hand eines zweidimensionalen Energieschemas überblicken<sup>2)</sup>. *G. M. Schwab* zeigte eine Auswahl von experimentellen Ergebnissen, die mit den theoretischen Vorstellungen gut übereinstimmen.

In der Vortragsgruppe über Oberflächenoxydation wurden durch einen Beitrag von *N. Cabrera* verschiedene Keimbildungs-Effekte bei der Metall-Oxydation diskutiert. *J. T. Law* und *P. S. Meigs* berichteten über Hochtemperatur-Oxydation von Germanium unter verschiedenen Bedingungen und diskutierten den Mechanismus und das Zeitgesetz, während *M. Green, J. A. Kafalas* und *P. H. Robinson* dem Reaktionsstart besondere Beachtung schenkten. Der Elektronentransfer zwischen Oxyd und Träger bei der Oberflächenoxydation ist nach allen Überlegungen und Versuchen als gesicherte Erkenntnis anzunehmen. [VB 846]

<sup>2)</sup> Ein ausführlicher Aufsatz zu diesem Thema erscheint in dieser Ztschr. 68, 776 [1956]

## Rundschau

„Makrokristalliner“ Kohlenstoff mit einem Netzebenenabstand von 3,45 Å wurde von *D. E. Palin* durch Sublimation von künstlichem Graphit hergestellt. Er besitzt eine knotenartige Oberfläche mit metallisch-grauem Glanz, geringe Porosität, Härte 1–2 (*Moh*), Dichte 2,22. C-Gehalt > 99 %, Asche < 0,4 %. Graphitisierung tritt erst bei 2800–3000 °C ein,  $H_2SO_4/HNO_3$  bleiben ohne Einfluß. Wahrscheinlich liegen im makrokristallinen Kohlenstoff auch Bindungen zwischen den Netzebenen vor (worauf Härte und Stabilität hinweisen), ohne daß jedoch eine vollständige 3-dimensionale Orientierung erreicht wird. (Nature [London] 178, 809 [1956]). —Gä. (Rd 416)

Phenylfluoron zur photometrischen Bestimmung von Zinn wurde von *C. L. Luke* vorgeschlagen. Das Verhalten des Zinns gegenüber diesem Reagens ist dem des Germaniums weitgehend ähnlich, auch die Empfindlichkeit der Bestimmung ist, sofern man molare Mengen vergleicht, etwa die gleiche. Das Reagens wird bei  $pH$  3,1 oder auch bei  $pH$  1,8 zu der gepufferten, mit Gummi arabicum-Lösung versetzten Probelösung gegeben; man erzielt so eine we-

## Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Jahrestagung vom 4.–6. Oktober 1956 in Goslar.

*W. BRAUSE*, Essen: *Die neuere Entwicklung der Cumaron-Harze*.

Die aus Steinkohle gewonnenen Cumaron-Harze gelten als die klassischen Polymerisationsharze. Sie werden hauptsächlich aus Cumaron und Inden mittels Katalysatoren wie Schwefel- oder Flußsäure oder Sb-, Fe-, Al- und Sn-chlorid als Misch- oder Reinpolymerate hergestellt. Die verbesserte Raffination des Ausgangsmaterials läßt hellere, härtere und gleichmäßige Produkte zu. Cumaron-Harze sind neutral und unverseifbar. Vor allem konnte auch die Testbenzin-Löslichkeit und die Verträglichkeit mit Mineral- und Fettölen verbessert werden. Erweichungs- und Trübungspunkt (wichtig für Beurteilung der Löslichkeit in organischen Lösemitteln und Ölen) stehen in einer linearen Beziehung, d. h. der Trübungspunkt nimmt mit dem Erweichungspunkt zu, die Löslichkeit mit steigendem Erweichungspunkt ab. Der Hauptabsatz liegt bei der Herstellung von Fußbodenplatten und Spachtelmassen; Reinpolymerate wie Gebagan-Harze werden mehr und mehr in der Lackindustrie verwendet.

*K. SCHMITT*, Herne: *Über die Synthese von Phenolen und Ketonen durch die Spaltung von Aryl-Alkyl-Hydroperoxyden<sup>1)</sup>*.

Die referierten Untersuchungen gehen auf Arbeiten von *Hock* zurück, der bei der Oxydation alkylaromatischer Kohlenwasserstoffe u. a. Isopropylbenzol-hydroperoxyd darstellte und dieses mit Säure spaltete, wobei Phenol und Aceton entstand. Auf dieser Reaktion wurde ein neues Syntheseverfahren (das „Cumol-Verfahren“) aufgebaut. Der Prozeß wurde auch auf andere Alkylnaromatene, die Peroxyde bilden, ausgedehnt. Man erhält weitere technische Produkte deren Herstellung einfacher möglich ist, als bisher.

*L. WIESNER*, Hannover: *Anwendung von Radionucliden in der chemischen Erdölforschung*.

Radionuclide als Strahlungsquelle sind bei gleicher Verwendung, z. B. bei Bestimmung des Bleitetraäthyl-Gehaltes (durch  $\gamma$ -Strahlenabsorption) der Röntgenapparatur vorzuziehen. Infolge des großen Absorptionsquerschnittes von Wasserstoff für Elektronen und  $\gamma$ -Strahlen konnte darauf eine Methode zur genauen und schnellen Wasserstoff-Bestimmung in Ölen aufgebaut werden.

*K. STRATMANN*, Dortmund: *Das Oxydationsverhalten verschiedener inkohlter Kohlen*.

Die Behandlung von Kohle mittels Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen gibt Aufschluß über deren Oxydationsverhalten. Aus petrographischen Untersuchungen ist die Oxydationswirkung von Luft und Salpetersäure auf Original- bzw. voroxydierte Kohle in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad zu ersehen. Die chemischen Auswirkungen werden deutlich gemacht. Fettkohle läßt sich durch Voroxydation so verändern, daß sie sich hinsichtlich des Oxydationsverhaltens wie Gasflammkohle verhält. Der Oxydationsvorgang wird von der Temperatur und die Zusammensetzung des entstandenen Säuregemisches von der Salpetersäure-Konzentration beeinflußt. [VB 847]

<sup>1)</sup> Vgl. *H. Hock*, demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

sentlich raschere Farbentwicklung als in starker sauren Lösungen. Ein genaues Einhalten des  $pH$ -Wertes ist wichtig, um reproduzierbare Werte zu erhalten. 5 min nach Reagenszusatz wird mit Salzsäure stark angesäuert und anschließend bei 510 m $\mu$  gemessen. Unter Verwendung von 1 cm-Küvetten lassen sich 0,4–2 µg Zinn/ml bestimmen. Die rote Färbung bleibt nur begrenzte Zeit unverändert. Phenylfluoron reagiert außer mit Germanium und Zinn noch mit einer Reihe anderer Elemente. Durch Trennungsverfahren (Extraktion mit Diäthyl-ammoniumdiäthyl-dithiocarbaminat bzw. Kupferron) lassen sich alle störenden Elemente einschließlich des Germaniums, vom Zinn abtrennen. Verf. verwendet das Verfahren zur Bestimmung des Zinns in Blei und Blei-Antimon-Legierungen, doch dürfte es auch zur Untersuchung zahlreicher anderer Materialien geeignet sein. (Analytic. Chem. 28, 1276 [1956]). —Bd. (Rd 391)

Untersuchungen über den Einfluß hohen Druckes (3000 atm) auf den Ablauf sterisch behinderter Reaktionen (in flüssiger Phase), z. B. die Reaktion zwischen N,N-Dimethyl-o-tolidin und CH<sub>3</sub>J