

ßendes Ausheizen im Ultrahochvakuum saubere, Oxyd-freie Oberflächen erzeugte, was durch niedere energetische 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/cm² 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/cm² 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 überblicken²⁾. *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]

²⁾ 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%. Graphitierung 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*¹⁾.

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 Alkylaromaten, 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 γ -Strahlenabsorption) der Röntgenapparatur vorzuziehen. Infolge des großen Absorptionsquerschnittes von Wasserstoff für Elektronen und γ -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]

¹⁾ Vgl. *H. Hock*, demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

sentlich raschere Farbentwicklung als in stärker 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 μ gemessen. Unter Verwendung von 1 cm-Küvetten lassen sich 0,4–2 μ 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_3J

in Aceton ergaben: Der *ortho*-Effekt verzögert die Bildung eines quartären Ammonium-Salzes auch bei hohen Drucken, d. h. eine Moleköl-Deformation tritt somit bei hohen Drucken nicht ein. Auch ein Umsatz von Neopentylchlorid mit Na-äthylat in Methanol konnte bei 3000 atm nicht erzwungen werden. (Discuss. Faraday Soc., 20./21. Sept. 1956). —Gä. (Rd 420)

Eine neue Methode zur Darstellung von Borhydriden beschreiben A. J. King, F. A. Kanda, V. A. Russell und W. Katz. Die Darstellung einer Anzahl von Borhydriden gelang durch Hydrolyse von Mg-Diborid mit Basen. Die Isolierung des gebildeten Borhydrids ist möglich, wenn dieses in dem stark basischen Medium beständig und weniger löslich als das ebenfalls vorhandene Borat ist. MgB_2 wird durch direkte Umsetzung von B mit Mg bei $950^\circ C$ in Atmosphäre erhalten. Beispiele: Zur Darstellung von KBH_4 wurde MgB_2 8—12 h in 3 Mol KOH, zuerst unter Kühlung, dann bei Raumtemperatur, gerührt, die wasserlösliche Fraktion abfiltriert und im Vakuum eingeeckt, wobei die Verbindung sich kristallisiert abschied (Ausbeute 13%); $(CH_3)_4NBH_4$ analog aus 4 Mol $(CH_3)_4NOH$. (J. Amer. chem. Soc., 78, 4176 [1956]). —Ma. (Rd 406)

Über Oxydationsvorgänge nach Kernstrahlen-Einwirkung auf Kunststoffe berichten W. C. Sears und W. W. Parkinson, jr. Verschiedene synthetische und natürliche Hochpolymere des Vinyl-Typs wurden im Vakuum und in Sauerstoff-Atmosphäre Strahlungsdosen von rd. 10^{11} rad (1 rad = 100 erg·sec/g) ausgesetzt. Nach Bestrahlung und einer „Abkühlzeit“ von 14 Tagen (beides im Vakuum) wurde an der Luft mindestens über 23 Tage Nachoxydation beobachtet. Der Nachwuchs geschah IR-spektroskopisch (OH -Bande bei 3400 cm^{-1} , $C=O$ -Bande bei 1700 cm^{-1}). Der Effekt ist entweder auf die Einwirkung vom molekularem Sauerstoff auf ungesättigte Verbindungen, die während der Bestrahlung entstanden sind, zurückzuführen, oder auf die Vereinigung mit langlebigen Radikalen. Polystyrol (I) ist in bezug auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften und Wasserstoff-Entwicklung während der Bestrahlung eines der stabilsten Hochpolymeren. Aliphatische und aromatische Teile der Moleköl scheinen gleich stark angegriffen zu werden. (I) und von Eiweiß befreiter Naturkautschuk zeigen jedoch den stärksten Oxydationseffekt. (J. Polymer Sci., 21, 325 [1956]). —Se. (Rd 424)

Die Polymerisation von Styrol im Gebiet von Drucken von 1—3000 atm mit Benzoylperoxyd als Photokatalysator untersuchen A. E. Nicholson und R. G. W. Norrish. Es zeigte sich, daß der Druck die Startreaktion wenig beeinflußt, dagegen steigt die Konstante für die Kettenverlängerung exponentiell mit dem Druck an (I), während die Abbruchreaktionskonstante (II) bis zu Drucken von 1000 atm schnell abfällt, danach bei größer werdendem Druck sich kaum noch ändert. Effekt I betrachtet man als Folge einer „langsamen“ bimolekularen Reaktion, II wird als Folge der gleichzeitig auftretenden, zunehmenden Viscosität der Monomeren betrachtet. (Discuss. Faraday Soc., 20./21. Sept. 1956). —Gä. (Rd 417)

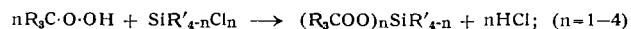
Die IR-Spektren von Gasgemischen unter hohem Druck (bis ~ 1200 atm) untersuchten R. Coulon, L. Galatry, J. Robin und B. Vodar. Die Messungen befaßten sich speziell mit Mischungen polarer (Halogenwasserstoffe) mit unpolaren (H_2 , N_2 , O_2 , Ar) Gasen. Dabei zeigte sich: 1.) Das Auftreten eines sogen. Q-Zweiges ($\Delta n_r = 0$ [n_r = Rotationsquantenzahl]), d. h. beim Sprung der Schwingungsenergie bleibt die Rotationsenergie konstant.) 2.) Eine rasche Zunahme „verbauter“ Schwingungsbanden der unpolaren Moleköl unter dem Einfluß der polaren Komponente. 3.) Sogen. „simultaneous transitions“ in HCl/H_2 -Gemischen unter Hervortreten einer Absorptionsbande, deren Frequenz gleich der Summe der Eigenfrequenzen der beiden Einzelmolekeln ist. Weiterhin zeigen symmetrische, 2-atomige Molekeln (N_2 , O_2 usw.) im flüssigen Zustand dieselben Grundbanden wie im gasförmigen komprimierten Zustand. Untersuchungen über IR-Spektren bei Drucken bis zu 6000 atm sind im Gange. (Discuss. Faraday Soc., 20. Sept. 1956). —Gä. (Rd 421)

Die Darstellung von Cyclopropyl-Lithium gelang H. Hart und J. M. Sandri. Beim Erhitzen eines feinen Li-Pulvers mit Cyclopropylchlorid in Pentan unter Rückfluß entsteht ein Reaktionsgemisch, das die aus Cyclopropyl-Li zu erwartenden Produkte liefert: Ketone geben mit vorzüglicher Ausbeute tertiäre Alkohole, Umsetzung mit CO_2 , Cyclopropancarbonsäure. Tricyclopropylcarbinol wurde aus Dicyclopropylketon in 70 % Ausbeute dargestellt: $K_{p,0}$ $88,5^\circ C$, n_{D}^{20} 1,4825. Cyclopropyl-Li stellt nunmehr die am bequemsten zugängliche Cyclopropyl-Organometallverbindung dar. (Chem. a. Ind. 1956, 1014). —Ma. (Rd 405)

Osone, bisher kaum als natürlich vorkommende Hexose-Derivate bekannt, wurden von R. C. Bean und W. Z. Hassid bei der Oxydation von Glucose und Galactose durch die rote Alge *Iridophiclus*

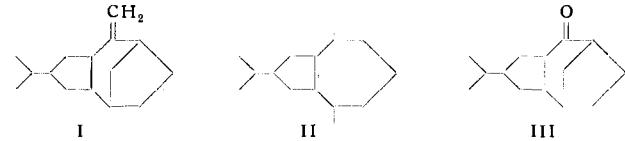
flaccidum gefunden. Ihre Bildung entspricht der bekannten Bildung von 2-Ketogluconsäure aus Gluconsäure durch Essigbakterien u. a. Die Osone reichern sich zunächst an, um später den entsprechenden Aldonsäuren Platz zu machen. Ob sie jedoch Zwischenprodukte der Aldonsäure-Bildung sind, konnte nicht entschieden werden. Zwar werden zugesetzte radioaktive Osone in Aldonsäuren umgewandelt; dies kann aber nicht nur durch Isomerisierung zustande kommen, sondern ebensogut, indem zunächst Glucose zurückgebildet wird; denn die Oson-Bildung hat sich als reversibel erwiesen. (Science [Washington] 124, 171 [1956]). —Mö. (Rd 413)

Eine neue Klasse von Peroxyden, Organoperoxytsilane, beschreiben E. Bunzel und A. G. Davies. Die Darstellung der neuen Verbindungen gelang durch Umsetzung von Chlorsilanen mit Alkylhydroperoxyden in Pentan oder Äther bei $0^\circ C$ unter Zusatz von Pyridin oder Durchleiten von trockenem NH_3 :



Ohne Katalysator verläuft die Reaktion langsamer. Die Isolierung der Verbindungen ist durch Vakuumdestillation oder Kristallisation des Filtrates möglich. Die Ausbeuten sind gut. Die Konstitution der Verbindungen ergibt sich u. a. aus der deren Hydrolyse zu den entspr. Hydroperoxyden und Silanolen: Trimethyl-*tert*.butylperoxy-silan (I), mit Triphenylmethanol in Essigsäure- H_2SO_4 -Lösung \rightarrow *tert*.Butanol und Gemisch von Trimethylsilanol + Hexamethyldisiloxan. Dargestellte Verbindungen: I, $(CH_3)_3Si-O-O-C(CH_3)_3$, $K_{p,25}$ $78^\circ C$; $(CH_3)_3Si-O-O-C(C_2H_5)(CH_3)_2$, $K_{p,95}$ $78^\circ C$; $(CH_3)_3Si-O-O-C(C_6H_5)(CH_3)_2$, $K_{p,0,05}$ $43^\circ C$; $(CH_3)_3Si-O-O-C_{10}H_{11}$ ($C_{10}H_{11} = 1,2,3,4$ -Tetrahydro-1-naphthyl), $K_{p,0,01}$ $53^\circ C$; $(C_6H_5)_3Si-O-O-C(CH_3)_3$, F_p ca. $50^\circ C$. (Chem. a. Ind. 1956, 1052). —Ma. (Rd 404)

Die Konstitution von Tricyclovetiven, einem neuen Sesquiterpen-Typ, klären G. Chiurdoglu und P. Tullen auf. Aus Vetiveröl wurde durch Chromatographie und fraktionierte Destillation die tricyclische Verbindung Tricyclovetiven (I), $C_{15}H_{24}$, $K_{p,0,6}$ $81-82^\circ C$, d_{4}^{20} 0,9340, $[\alpha] 13^\circ 11'$, isoliert. I enthält eine $>C=CH_2$ - und eine Isopropyl-Gruppe, sowie 2 CH_3 -Gruppen und eine Doppelbindung.



Se-Dehydrierung führt zu Vetivazulen (II) und Eudalin. Oxydation von I gibt Tricyclovetivanon (III), $C_{14}H_{22}O$, K_{p} $132-133^\circ C$. In Verbindung mit den Ergebnissen oxydativer Abbauversuche ergibt sich für I die angegebene Konstitution. (Chem. a. Ind. 1956, 1094). —Ma. (Rd 422)

Die Dissoziationsgeschwindigkeit einiger Radikalbildner wie 2,2'-Azoisobutyronitril (I), Pentaphenyl-äthan (II) in Toluol und N_2O_4 (III) in CCl_4 unter Druck untersucht A. H. Ewald. Die Dissoziationsgeschwindigkeiten wurden bei I und II durch Druck (1500 und 10000 atm) erniedrigt, was mit der Theorie übereinstimmt, wenn man annimmt, daß das Volumen der dissoziierenden Moleköl durch eine Verlängerung der aufzuspaltenen Bindung um etwa 10 % im aktivierten Zustand zunimmt. Bei III jedoch, wo die Volumenzunahme bei der Dissoziation 2,1 cm^3/mol beträgt, ist der Druckeffekt (1500 atm) 10 mal so groß wie berechnet: 23 cm^3/mol . Es wird daher auf eine Wechselwirkung zwischen Solvens und Substrat geschlossen, die druckabhängig ist. (Discuss. Faraday Soc., 20./21. Sept. 1956). —Gä. (Rd 419)

Pflanzlicher Wuchsstoffeffekt durch Bildung von Chelat-Komplexen der Indolylessigsäure. O. V. S. Heath und J. E. Clark folgern dies aus der Wirksamkeit bekannter Chelat-Bildner, z. B. 2-Oxychinolin und Äthylendiamin-tetraessigsäure und dem gegenseitigen Antagonismus, den diese gegenüber Indolylessigsäure, aber auch untereinander beim Wurzelwachstum und bei der Krümmung der Haferkoleoptile zeigen. Zwar besteht ein gewisser Antagonismus auch zwischen 2-Oxychinolin (das zur Chelat-Bildung nicht befähigt ist) und Indolylessigsäure bzw. Äthylendiamin-tetraessigsäure, jedoch ist dieser nicht gegenseitig (symmetrisch). Es wird deshalb angenommen, daß Schwermetalle bei der Indolylessigsäure-Wirkung von Bedeutung sind. Daß Chelat-Komplexe der Indolylessigsäure nur mit wenigen Metallen und unter ganz bestimmten Bedingungen entstehen, könnten weiterhin für ihre Funktion beim pflanzlichen Wachstum ein besonderer Vorteil sein. (Nature [London] 177, 1118 [1956]; 178, 600 [1956]). —Mö. (Rd 412)