

Bendes Ausheizen im Ultrahochvakuum saubere, Oxyd-freie Oberflächen erzeugte, was durch niederenergetische 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 Kontaktpotentials, 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 Akzeptorcharakter 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. 63, 776 [1956]

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 Reinpolymerisate hergestellt. Die verbesserte Raffination des Ausgangsmaterials läßt hellere, härtere und gleichmäßigere 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; Reinpolymerisate 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-Hydroperoxyden¹⁾.

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 verschieden 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. vorexidierte 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 Gasflamkohle 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.

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, H₂SO₄/HNO₃ 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 p_H 3,1 oder auch bei p_H 1,8 zu der gepufferten, mit Gummi arabicum-Lösung versetzten Probelösung gegeben; man erzielt so eine we-

sentlich raschere Farbentwicklung als in stärker sauren Lösungen. Ein genaues Einhalten des p_H-Wertes ist wichtig, um reproduzierbare Werte zu erhalten. 5 min nach Reagenszusatz wird mit Salzsäure stark angesäuert und anschließend bei 510 m μ gemessen. Unter Verwendung von 1 cm-Küvetten lassen sich 0,4–2 μ g 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 Trennungsvorgängen (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-toluidin und CH₃J