

Das Hauptthema der diesjährigen Versammlung der französischen physikalisch-chemischen Gesellschaft lautete: „Oberflächenreaktionen von Gasen an Metallen“. Nach einer Einleitung durch Prof. G. Chaudron (Paris), in der er die allgemeinen Gesichtspunkte der Geschwindigkeitsbestimmung durch Diffusion oder chemische Reaktion auseinandersetzte, folgten Einzelvorträge, die in sachliche Gruppen eingeteilt waren, was sich als sehr fruchtbar für die Diskussion erwies.

## Experimentelle Methoden

**TOLANSKY und V. G. BHIDE**, London: *Interferometrische Reliefwiedergabe durch dünne Schichten*.

Es wird gezeigt, daß die Wiedergabe von Oberflächenunebenheiten durch Interferenzen zwischen der versilberten Oberfläche und einer ebenen Platte auch noch getreu ist, wenn die Versilberung 56 mal dicker ist als die Stufenhöhe in der Oberfläche.

**J. J. TRILLAT**, Bellevue: *Untersuchung von Oberflächenstrukturen durch Elektronenbeugung und Ionenbombardement*.

Beim Aufdampfen von Gold auf NaCl zeigt sich, daß orientierte Schichten nur erhalten werden, wenn vorher durch einen Ionenstrahl die ungeordnete Oberflächenschicht des Salzes beseitigt wurde. Andererseits wirken die Ionenstrahlen auch desorientierend, denn Silber wächst auf beschossenem AgBr unorientiert auf.

**F. ABÉLÈS**, Paris: *Optische Methoden zur Messung von Brechungsindex und Dicke dünner Schichten*.

Der Reflexionsfaktor für polarisiertes Licht erlaubt gleichzeitig Brechungsindex und Schichtdicke zu entnehmen, wobei photometrische Methoden genauer sind als polarimetrische.

**CH. LEGRAND**, Bellevue: *Dickenmessung dünner Schichten durch Röntgenfluoreszenz*.

Schichtdicken von 100 Å bis zu einigen µ können entweder durch ihre eigene Sekundäremission gemessen werden oder durch die von ihnen hervorgerufene Schwächung der Fluoreszenz der Unterlage.

**J. BÉNARD und J. F. LAURENT**, Paris: *Neue Methode der Schichtdickenbestimmung durch Schwefelung*.

Die Bildung von Cu<sub>2</sub>S auf Kupfer in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre oder einer Schwefel-Lösung wird mit radioaktiv indiziertem Schwefel gemessen. Die Ergebnisse stimmen mit elektrometrischen Werten überein.

**L. G. PARRAT**, Cornell, Ithaca (N.Y.): *Strukturuntersuchung dünner aufgedampfter Kupfer-Schichten durch Totalreflexion von Röntgenstrahlen*.

Die Winkelabhängigkeit der Röntgenreflexion entspricht nicht der Theorie für kompakte Schichten. Es werden deshalb poröse Strukturen angenommen, in denen Dichte und Reflexionsvermögen verschieden sind und auch mehrfache Reflexionen in „Reflexionsfällen“ möglich sind.

**H. WILMAN**, London: *Elektronenbeugung an Reaktionsprodukten und deren Beziehung zur Unterlage*.

An verschiedenen Anlaufschichten wird gezeigt, daß eine große Bildungsgeschwindigkeit zu unorientierten Schichten führt und daß die epitaktische Orientierung, wo sie auftritt, nicht an bestimmte Atomabstände, sondern eher an eine bestimmte Koordination geknüpft ist.

**P. CONJEAUD**, Bellevue: *Elektronenbeugung an dünnen Schichten hexagonaler Metalle auf Alkalihalogeniden*.

Beryllium und Titan wachsen auf kubischen Ionengittern entweder mit der c-Achse senkrecht zur Unterlage auf, oder aber zweizählige Achsen ordnen sich parallel zu den Reihen gleichnamiger Ionen [110] des Salzes an.

## Keimbildung

**J. BARDOLLE**, Paris: *Morphologie von Eisenoxydkeimen bei gesteuerter Oxydation von Einkristallflächen*.

Bei geringen Sauerstoff-Drucken bilden sich einzelne Keime, deren Flächendichte auf (111) am größten ist und die orientiert sind. Sie bilden sich auf den Schnittlinien der am dichtesten besetzten Ebenen mit der Oberfläche.

**W. L. McMILLAN und E. A. GULBRANSSON**, Pittsburgh: *Oxydkeimbildung bei 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-7</sup> mm Sauerstoff und 850 °C*.

Bei 10<sup>-7</sup> mm bilden sich unorientierte FeO-Kristalle. Es wird bezweifelt, daß diese an Gitterversetzungen entstehen, weil ihre Dichte vom Druck abhängt — es sei denn, daß bei jedem Druck eine andere Art von Versetzungen anspricht.

**F. GRONLUND**, Paris: *Neue Untersuchungen über Keimbildung bei gesteuerter Kupfer-Oxydation*.

Das aufwachsende Oxyd ist streng orientiert. Bei kurzen Zeiten und tiefen Temperaturen entstehen unsichtbare Keime, bei höheren Drucken und längeren Zeiten einzelne Keime, und endlich bei noch längeren Zeiten und höheren Drucken wachsen diese zu dicken Oxydschichten zusammen.

**A. T. GWATHMEY, K. LAWLESS und F. YOUNG**, Charlottesville, Virginia: *Oxydation eines Nickel-Einkristalls*.

An einer Einkristallkugel wird gefunden, daß verschiedene Flächen verschiedene Oxydationsgeschwindigkeiten zeigen, daß die Abstufung aber anders ist als an dem isomorphen Kupfer. Auf reinem Nickel tritt Keimbildung und schlechte Orientierung auf, auf Wasserstoff-haltigem Nickel keine Keime, aber gute Kristallorientierung. Überdies hemmt Wasserstoff die Oxydation. Wahrscheinlich ist er an den Versetzungen lokalisiert und blockiert diese für Keimbildung und Oxydation.

## Oxydschichten

**R. COLLONGUES und R. SIFFERLEN**, Vitry: *Morphologie oberflächlicher Oxydationsschichten*.

Durch elektrolytisches Polieren wird eine Unterstruktur innerhalb der Kristallite sichtbar, indem sich die Ätzfiguren in Reihen anordnen. Die Bezirke zwischen diesen Grenzen sind leicht desorientiert. Demnach zeigen FeO und Cu<sub>2</sub>O eine „Polygonisation“ wie die Metalle.

**R. SIFFERLEN**, Vitry: *Untersuchung der Grenzzone Eisen-Eisenoxyd*.

Mikroskopisch wird gefunden, daß sich Verunreinigungen in der Grenzschicht zwischen Metall und Oxyd ansammeln, sowie daß bei ganz reinem Eisen gekrümmte Grenzschichten amorphem Charakters als Zwischen-Zustand entstehen.

**J. MOREAU und J. BÉNARD**, Paris: *Oxydation von Nickel-Chrom-Legierungen*.

Chromnickel-Legierungen werden in ähnlicher Weise oxydiert, wie oben von Gronlund beschrieben; es gibt ein Druck- und Temperaturgebiet der dünnen Filme, eines der sichtbaren Keime und eines der dickeren Oxydschicht. Unter bestimmten Bedingungen wird dabei nur das Chrom oxydiert.

**A. ROBILLARD und P. LACOMBE**, Paris: *Bildung orientierter Oxyd-Schichten mit Interferenzfarben bei atmosphärischer und anodischer Oxydation von α-Uran*.

Uran ist das erste untersuchte orthorhombische Metall. Nach elektrolytischer Ätzung können an der Luft oder anodisch dünne Oxyd-Schichten erzeugt werden, die auf geätzten Flächen orientiert aufwachsen, weil die Ätzung die amorphe Oberflächenschicht beseitigt.

**C.-E. BIRCHENALL**, Princeton (N.J.): *Reaktion von Eisen-Nickel-Legierungen mit Sauerstoff*.

Es wird das Gleichgewicht zwischen Metallphase, Wüstit-Phase und Spinell-Phase untersucht. Die Oxydationsgeschwindigkeit der Legierungen ist geringer als die reinen Eisens. Die Magnetit-Phase enthält Nickel, die Wüstit-Phase dagegen nicht.

**F. BOUILLON und M. JARDINIER**, Brüssel: *Trockene Oxydation einer Kupfer-Mangan-Legierung*.

Es entstehen nur CuO und Cu<sub>2</sub>O in Schichten, die bei tiefen Temperaturen und geringen Mangan-Gehalten nicht ablättern. Mangan hemmt die Oxydation, was bei der Halbleitereigenschaft der Oxyde nur durch Bildung einer dünnen Zwischenschicht erklärlich ist.

G.-M. SCHWAB und S. RIETHMAYER, München: *Erklärung der autokatalytischen Oxydation durch geometrische Überlegungen.*

Die Chlor-Aufnahme durch  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CuCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  wird mit der Thermowaage gemessen. Sie ist autokatalytisch, und aus ihrem Verlauf läßt sich der mittlere Keimabstand an der Oberfläche berechnen, der bei allen Stoffen gleich dem mittleren Abstand von Versetzungen ist. Es wird auch ein Fall von anisotropem Keimwachstum beschrieben.

M. BILLY und G. VALENSI, Poitiers: *Reaktionsgeschwindigkeit bei Kombination von Diffusion und Phasengrenzreaktion; Anwendung auf die Schwefelung von Silber.*

Wenn man annimmt, daß die Phasengrenzreaktionen zwischen Silber und Sulfid und zwischen Sulfid und Schwefel nicht im Gleichgewicht sind, sondern mit der Diffusion beider Elemente in der Sulfid-Schicht vergleichbare Geschwindigkeit besitzen, gelangt man mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik zu einem Ausdruck, der mit der Erfahrung gut übereinstimmt.

#### Oberflächen-Beeinflussung

M. LETORT und P. Le GOFFE, Nancy: *Kohleabscheidung bei der Reaktion organischer Dämpfe mit Wolfram-Oberflächen.*

Acetaldehyd wird an erhitztem Wolfram nach Ausweis des Massenspektrometers primär ohne Radikalbildung zu  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und Kohle zersetzt. Die Kohle hemmt die Reaktion, diffundiert aber langsam ins Innere, wodurch eine Hysterese entsteht. In Gegenwart von Sauerstoff wird der Aldehyd-Verbrauch nicht geändert, jedoch wird sowohl die organische Molekel, wie die aus dem Wolfram kommende Kohle jetzt oxydiert.

R. SUHRMANN, Hannover: *Einfluß der Xenon-Adsorption auf durchsichtige Nickel-Filme.*

Adsorption von Anionen verkleinert die Elektronenaustrittsarbeit, steigert aber den elektrischen Widerstand. Das scheint ein Widerspruch zu sein, läßt sich aber verstehen, wenn man Adsorption des Edelgases in Lücken der Oberfläche unter Polarisierung annimmt.

W. M. H. SACHTLER und G. J. H. DORGELO, Amsterdam: *Polarität der chemisorptiven Bindung nach Messungen des Oberflächenpotentials und der Leitfähigkeit verdampfter Metallschichten.*

Wasserstoff macht an Nickel und Tantal das Potential negativer und erhöht den Widerstand, was im Zusammenhang mit dem nachfolgenden Vortrag dahin gedeutet wird, daß Wasserstoff-Atome unter Elektronenaufnahme aus dem Metall im wesentlichen kovalent gebunden werden.

J. J. BROEDER, L. L. van REIJEN und A. R. KONS-VAGEN, Amsterdam: *Veränderung der Magnetisierung des Nickels durch adsorbierte Schichten.*

Die Magnetisierung von Nickel wird nach Vortr. durch Sorption von Wasserstoff oder Sauerstoff vermindert, was in beiden Fällen durch eine kovalente Bindung unter Auffüllung der d-Lücke gedeutet wird. — Diese Deutungen werden aber von J. C. P. MIGNOLET (Lüttich) abgelehnt, weil Wasserstoff das Oberflächenpotential von Platin zwar bei kleinen Dichten negativer macht, bei höheren Dichten aber, vermutlich wegen Bindung als Molekel, positiver.

F. BLOYAERT, L. d'OR und J. C. P. MIGNOLET, Lüttich: *Untersuchung der Adsorption einiger Gase an Kupfer.*

Xenon, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxyd erteilen dem Kupfer ein positives Oberflächenpotential, Sauerstoff ein negatives. Wasserstoff gibt keine Änderung, es sei denn bei erhöhter Emissionstemperatur.

#### Verschiedenes

H. RAETHER, Hamburg: *Elektronenemission fester Oberflächen nach mechanischer Bearbeitung.*

Das Auftreten von Exo-Elektronen wird in vielen Fällen einfach als eine Eigenschaft des Schmirgelpapiers erkannt. Die übrigen Fälle sind alle oxydierbare Metalle, so daß der Theorie einer Emission durch Oxydationsenergie der Vorzug gegeben wird gegenüber der von mechanischer Spannungsenergie.

W. J. MOORE, Bloomington (Indiana): *Kinetische Mechanismen in Oxydschichten.*

Es wird die Wanderung der Kationen in Gittern mit Kationenlücken bestätigt. Die Verteilung einer dünnen radioaktiven Indikatorschicht innerhalb des Oxyds entspricht aber nicht der Theorie. Daher wird vom Vortr. angenommen, daß Korngrenzen und Versetzungen Sammelstellen für Defekte sind, so daß diese nicht mehr im Gleichgewicht mit der Umgebung und dem Gitter stehen.

T. N. RHODIN, Wilmington (Del.): *Oberflächenreaktionen auf rostfreiem Stahl.*

Die Passivität des rostfreien Stahles beruht auf einer Deckschicht, die jedoch nicht monomolekular ist. Sie ähnelt vielmehr der bei anodischer Oxydation erhaltenen.

Die Vorträge waren den Teilnehmern vorher als Korrekturabzüge zugänglich gemacht worden, und die Diskussion war oft recht lebhaft. Die Abhandlungen werden demnächst im Journal de Chimie physique veröffentlicht werden. G.-M. Schwab [VB 857]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Arbeitskreis Südwestdeutschland, Schwetzingen, 19. — 20. Oktober 1956

Aus den Vorträgen:

L. BERTLING, Marburg: *Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten.*

Die stark zunehmende Behandlung von Citrusfrüchten mit Diphenyl im Erzeugerland zur Verminderung der Verluste durch Fäulnis, Schimmel usw. erfordert eine zuverlässige Nachweis- und Bestimmungsmethode. Das Diphenyl ist durch Wasserdampfdestillation aus den Früchten zu gewinnen<sup>1)</sup> und in einem organischen Lösungsmittel aufzunehmen. Mit Schwefelsäure werden mit übergegangene ätherische Öle entfernt und nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  oder Natriumsulfat wird in der Lösung durch Blaufärbung von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid oder durch Blaugrünfärbung von Formalin-Schwefelsäure Diphenyl nachgewiesen bzw. durch Messung der Absorption im UV ( $\lambda_{\text{max}}$  251 m $\mu$ ) bestimmt.

Bei Versuchen des Vortr. diente optisch reines Cyclohexan als Lösungsmittel. Vergleichende Extinktionsmessungen (210 bis 300 m $\mu$ ) zeigten, daß nach dem Ausschütteln der Cyclohexan-

Lösung mit konz. Schwefelsäure eine Restabsorption an der Stelle des Maximums blieb, die einen geringen Diphenyl-Gehalt vortäuschen konnte (0,5–0,7 mg). Behandelte Früchte haben einen Diphenyl-Gehalt von etwa von 1–10 mg/Frucht. Die die Restabsorption bedingenden Bestandteile der Citrusöle konnten am einfachsten durch Filtration über eine Aluminiumoxyd-Säule entfernt werden. (1,5 cm starke Säule von saurem Aluminiumoxyd Woelm). Zur Elution des Diphenyls eignet sich Methanol wesentlich besser als Cyclohexan. Für die Lösung von Diphenyl in Methanol gilt bis zu 3 mg/100 ml das Lambert-Beersche Gesetz ebenso wie nach Feuersenger<sup>1)</sup> für Petrolätherlösung.

Bei der Tüpfelreaktion mit Formalin-Schwefelsäure konnten im Gegensatz zu Angaben von Ihloff<sup>1)</sup> nur bis 0,05 mg Diphenyl nachgewiesen werden. Nach Entfernung ätherischer Öle mit Hilfe der Aluminiumoxyd-Säule wird der Nachweis etwa so empfindlich wie bei der Absorptionmethode.

In der Aussprache lehnten Vortr. und Acker, Frankfurt/M., die Formalin-Schwefelsäure-Methode als zu ungenau ab; die Empfindlichkeit liegt bei 50  $\gamma$ . Nach Vortr. stört ein Paraffin-Überzug nicht, da das Paraffin in der Aluminiumoxyd-Säule ebenso wie Farbstoffe entfernt wird: Diphenyl ist bei 2,5–3 mg geruchlich noch wahrnehmbar und ist noch nach 8 Tagen nachweisbar; das Minimum der Extinktionskurve des reinen Diphenyls liegt bei 220 m $\mu$ .

<sup>1)</sup> R. G. Tomkins u. F. A. Isherwood, Analyst 70, 330 [1945]; H. E. Cox, ebenda 70, 373 [1945]; A. P. Steyn u. F. Rosselet, ebenda 74, 89 [1949]; M. L. Ihloff u. Kalitzki, Mitt. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie 1955, 196; M. Feuersenger, Dtsch. Lebensmittelrundschau 51, 268 [1955].