

Die „Scheibchen-Methode“ ist bei Untersuchungen an Germanium- und Silicium-Elektroden in verschiedenen Elektrolyten benutzt worden. So kann man z. B. zeigen, daß in Methanolösungen (im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen) die an Germanium ablaufenden Reaktionen bei anodischer Polarisation von der Art der zugesetzten Halogenid-Ionen abhängen.

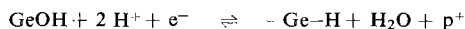
Die Methode eignet sich nicht nur zur Untersuchung von Injektions- und Extraktionsvorgängen von Minoritäten während einer elektrochemischen Reaktion, sondern man kann damit auch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren an der Oberfläche beobachten. Zu diesem Zweck erzeugt man an der Oberfläche durch Licht Elektron-Loch-Paare, die auch durch den pn-Übergang registriert werden. Der Kurzschlußstrom ist ein Maß für die Rekombinationsgeschwindigkeit über Oberflächenzustände. Auf diese Weise kann die Lage von solchen Zentren innerhalb der verbotenen Zone bestimmt werden.

64

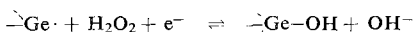
Mechanismus der elektrolytischen Reduktion von Wasserstoffperoxyd an Germanium

H. Gerischer und W. Mindt, München

Aus einer Analyse der Stromspannungskurven für die elektrolytische Reduktion von H_2O_2 an Germanium konnte gefolgert werden, daß die Elektronenaufnahme an das Vorhandensein eines radikalischen Oberflächenzustandes des Germaniums gekoppelt ist. Dieser radikalische Zustand tritt auf in einem Übergangsbereich zwischen einer hydroxydartigen und einer hydridartigen Oberflächenstruktur als Folge des Ablaufs der Oberflächenredoxreaktion:



Diese Reaktion verläuft über die radikalische Form $\text{Ge}\cdot$, welche in der Reaktion



die Reduktion des H_2O_2 bewirkt. Es konnte ferner gezeigt werden, daß bei diesem Reduktionsprozeß nur Leitungselektronen verbraucht werden.

65

Neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung von Kalium und Argon in Eisenmeteoriten

O. Müller und J. Zähringer, Heidelberg

Mit der Kalium-Argon-Methode zur Altersbestimmung wurden mehrere Eisenmeteorite datiert. Wegen der sehr niedrigen Kaliumgehalte dieser Meteorite wurden Kalium und Argon mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt:



Die K-Ar-Alter der Eisenmeteorite liegen meist zwischen 6 und 7 Milliarden Jahren und sind somit wesentlich höher als die Alter der Steinmeteorite, die maximal 5 Milliarden Jahre betragen. Hieraus muß auf eine verschiedene Entstehungsgeschichte von Eisen- und Steinmeteoriten geschlossen werden.

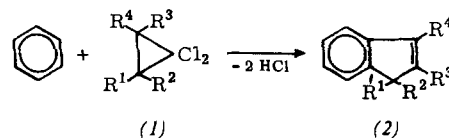
Die in den Meteoriten gemessenen Konzentrationen betragen für radiogenes Argon 10^{-8} bis $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$, für Kalium 10^{-8} bis 10^{-7} g/g Meteorit.

66

Eine einfache Indensynthese mit Dihalogencyclopropanen

F. Nerdel und J. Buddrus, Berlin

Dihalogencyclopropane (1), die Alkyl- oder Arylgruppen tragen, kondensieren in Gegenwart starker Lewis-Säuren mit Aromaten zu Indenen (2).



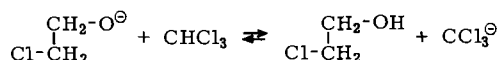
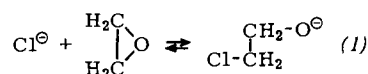
Dabei tritt gleichzeitig eine 1,2-Wanderung eines Alkyl- oder Arylrestes ein. Den Ringschluß bewirken nur starke Lewis-Säuren (AlCl_3 , schlechter FeCl_3), die das am Cyclopropanring ziemlich feststehende Halogen (Cl, F) lockern können. So liefert 1,1-Dichlor-2,2-dimethylcyclopropan mit Benzol 2,3-Dimethylinden. Die Umsetzungen erfolgen bei Zimmertemperatur. Man verwendet auf ein Mol Cyclopropan mindestens 1,1 Mol AlCl_3 . Im Verlauf der Reaktion bilden sich zwei Schichten; die untere ist ein Komplex aus Inden, AlCl_3 , HCl (HF) und der eingesetzten aromatischen Verbindung, die obere enthält den Überschuß des aromatischen Ausgangsmaterials. Die Ausbeuten liegen bei 45–67 %, sie sind am höchsten, wenn Aromat und Dihalogencyclopropan mehrere Alkylgruppen tragen.

67

Neue Methode zur Darstellung von Carbenen

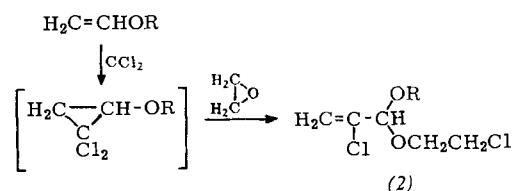
F. Nerdel und J. Buddrus, Berlin

Nach kinetischen Untersuchungen von Brönsted et al. [1] lassen sich Epoxydringe mit Anionen öffnen, wobei „Basen“ entstehen. Wir beobachteten, daß die Pseudobase (1) imstande ist, aus Haloformen Halogenwasserstoff abzuspalten und Carbene in Freiheit zu setzen, die mit Alkenen abgefangen werden können.



Man erhitzt äquimolare Mengen Äthylenoxyd, Chloroform und Alken im Autoklaven auf 150°C und isoliert das Produkt durch Destillation. Erhitzt man die Ausgangsstoffe ohne Alken, so tritt keine Reaktion ein. Offenbar ist die Carbenbildung reversibel.

Mit Vinyläthern erhält man über die Stufe der bei höherer Temperatur instabilen Cyclopropane α -Halogenacroleinacetale (2).



[1] J. N. Brönsted, Mary Kilpatrick u. M. Kilpatrick, J. Amer. chem. Soc. 51, 439 (1929).