

in stellungsisomeren Derivaten mit gleichem spektroskopischen Moment sollten frequenzgleich sein; geringe Abweichungen sind zu erwarten, wenn bei den verschiedenen Isomeren aus sterischen Gründen eine unterschiedliche Wechselwirkung der Substitutionsgruppen besteht.

Zur Ergänzung wird hier in Tab. 1 und in Abb. 1 noch das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin³ mitgeteilt. Über die experimentellen Einzelheiten, die Meßgenauigkeit, die Fehlerquellen gilt das

früher¹ gesagte. Wie zu erwarten, entsprechen die Spektren des 1,8-Dimethylnaphthalins weitgehend denen des 1,5-Dimethylnaphthalins. Der mit der größeren Wechselwirkung der beiden Methylgruppen in der 1,8-Verbindung zu erklärende geringe Unterschied gegen die 1,5-Verbindung entspricht demjenigen zwischen den Verbindungen 2,3- und 2,7-Dimethylnaphthalin. Dieser Unterschied im Spektrum von Verbindungen mit „gleichem“ spektroskopischem Moment begrenzt die Brauchbarkeit der Theorie.

¹ Ergänzung zu H. C. Wolf, Z. Naturforschg. **10 a**, 270 [1955].

² H. C. Wolf, Z. Naturforschg. **10 a**, 3, 244 [1955].

³ Herrn Dr. A. Raeithel (Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) danke ich sehr für die Substanz.

Ammoniakadsorption an Silicium

Von Leonhard Miller

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft,
Si-Labor, Göttingen

(Z. Naturforschg. **10 a**, 801–802 [1955]; eingeg. am 8. September 1955)

Zur Untersuchung der Oberfläche von Quarz und anderen SiO_2 -Modifikationen hatte sich die Adsorption von Ammoniak als besonders geeignet erwiesen¹. Es wurde daher versucht, durch NH_3 -Adsorption die Oberfläche von elementarem Si auf das Vorhandensein einer Bedeckung von SiO_2 hin zu untersuchen und auch das Verhalten der Oberfläche bei weiterer definierter Oxydation auf diese Weise zu prüfen. Am Quarz hatte es sich gezeigt, daß das nach Auspumpen bei 100° C immer noch an der Oberfläche haftende Wasser von wesentlicher Bedeutung für die NH_3 -Adsorption ist, derart, daß ein adsorbiertes Wassermolekül eine Erhöhung der Adsorption um 1 bis 2 NH_3 -Moleküle bringt. Diese adsorptionserhöhende Wirkung einer Wasservorbelegung, die auf der Bildung von oberflächlichen SiOH -Gruppen beruhen dürfte, mußte sich auch am elementaren Si zeigen, wenn eine SiO_2 -Schicht vorhanden bzw. durch Oxydation gebildet wird.

Es wurde die gleiche Apparatur wie in¹ verwendet, die es erlaubte, die adsorbierten und desorbierten Gas- und Dampf-mengen quantitativ zu bestimmen und die Desorptionsprodukte in einem angeschlossenen Kreislaufsystem zu analysieren.

Von großer Wichtigkeit war die Reinheit des untersuchten Si-Pulvers. Es wurde erwartet, daß die NH_3 -Adsorption am elementaren Si kleiner sei als am SiO_2 , da keine besondere Affinität zwischen Si und NH_3 ersichtlich ist. Die ersten Versuche mit käuflichem Silicium ergaben aber wesentlich höhere Adsorptionswerte und auch der irreversibel gebundene Anteil des NH_3 war viel größer als bei den SiO_2 -Modifikationen. Die Annäherung an die Adsorptionseigenschaften von SiO_2 wurde erst nach kräftiger Oxydation „von oben her“ erreicht. Die Vergleichbarkeit der verschiedenen Proben beruhte auf der stets vorgenommenen Bestimmung der spez. Oberfläche durch Tieftemperaturadsorption von Stickstoff nach der BET-Methode. Die Verunreinigungen dürften Ammoniakatbildung an der Oberfläche bewirken.

Die vermutete Annäherung an die Eigenschaften der SiO_2 -Oberflächen mit zunehmender Oxydation „von unten her“ wurde erst mit einem Si-Präparat erreicht, für dessen Überlassung ich Herrn Prof. v. Wartenberg zu danken habe. Das Silicium war gewonnen worden durch Kristallisation aus geschmolzenem Aluminium². Um eine genügend große Oberfläche zu erhalten, wurde es in der Stahlkugelmühle vermahlen und das dabei abgeriebene Eisen mit Salpetersäure entfernt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Stickstoffadsorption bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs ergab 11,2 m²/g. Darauf wurde das Pulver bei 600° C ausgepumpt bis 10⁻³ Torr, dann auf 25° C eingestellt und eine Adsorptionsisotherme von NH_3 bestimmt (Kurve 1). Nach isothermer Desorption und Bestimmung des irreversibel gebundenen Anteils durch thermischen Abbau bei 600° C wurde das Pulver 15 h lang bei Zimmertemperatur mit gesättigtem Wasserdampf in Kontakt gebracht. Das locker gebundene Wasser wurde dann durch Auspumpen bei 110° C entfernt, die Probe wieder auf 25° C eingestellt und eine zweite Ammoniakadsorptionsisotherme daran gemessen (Kurve 2). Es zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit für NH_3 durch die Wasservorbelegung. Um diese quantitativ zu bestimmen, wurde das NH_3 in der geschilderten Weise wieder abgebaut und die Wasserbelegung durch gleichlange Dampfberührung neu gebildet. Nach Auspumpen bei 110° C bis 10⁻³ Torr wurde das bei weiterer Temperaturerhöhung bis 600° C desorbierte Gas gesammelt und volumetrisch bei etwa dem halben Sättigungsdruck von Wasser bestimmt. Es zeigte sich, daß fast die Hälfte der Abbauprodukte Permanentgas war, das nicht mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren werden konnte. Dieses Gas konnte nach Sauerstoffzugabe an einer Pt-Glühschleife verbrannt werden und wurde daher als Wasserstoff angesehen. Die Siliciumoberfläche erwies sich so, auch nach einer Vorbehandlung mit Salpetersäure, als durch adsorbiertes Wasser oxydierbar. Gleichzeitig aber kann man auf eine teilweise Oberflächenoxydation schließen aus der Erhöhung der NH_3 -Adsorption durch eine Wasservorbelegung. Der Absolutbetrag der Ammoniakadsorption liegt auch in der Größenordnung der früher an SiO_2 gefundenen Werte.

Die quantitative Bestimmung der Wasservorbelegung $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ergab 4,51 $\mu\text{Mol/m}^2$. Ihr entspricht die aus der Abb.

¹ L. Miller, Koll.-Z. **142**, 117 [1955].

² H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 186 [1951].



ersichtliche Änderung der NH_3 -Adsorption ΔNH_3 von ca. $2 \mu\text{Mol/m}^2$. Das Verhältnis $\Delta\text{NH}_3/\Delta\text{H}_2\text{O}$ ist also hier < 1 , während es bei den SiO_2 -Modifikationen zwischen 1 und 2 lag und so auf die Bildung von SiOH -Gruppen an der Oberfläche schließen ließ. Der Unterschied dürfte daher kommen, daß das Wasser am Silicium nicht nur als Adsorptionsbrücke funktioniert, sondern auch als Oxydationsmittel. Der Zyklus, der zur Bestimmung der Kurven 1 und 2 führte, war daher auch nicht reproduzierbar. Die entsprechend bestimmten Kurven 3 und 4 zeigen eine geringe Erhöhung der Adsorptionswerte, die erklärlich ist durch die irreversible Oxydation der Oberfläche durch Wasser. Damit ist auch die Angleichung an die SiO_2 -Oberfläche „von unten her“ gezeigt.

Die Herstellung einer sauberen oxydfreien Si-Oberfläche durch Abrauchen mit HF gelang nicht. Nach Ausheizen bei 600°C war der Absolutwert und der irreversible Anteil der NH_3 -Adsorption so groß, daß noch die Anwesenheit von Säure an der Oberfläche wahrscheinlich ist. Eine höhere Ausheiztemperatur war aber zu vermeiden, da sonst das Quarzglaskölbchen durch die der Boudouard'schen analogen Reaktion unter SiO -Bildung zerstört worden wäre.

Beim thermischen Abbau der Wasserbelegung von Quarz und GeO_2 wurde bisher stets eine geringe Menge Wasser-

stoff gefunden. Es handelte sich dabei um so geringe Mengen, daß man Spuren organischer Verunreinigungen dafür verantwortlich machen konnte. Andererseits soll nach Weyl³ die Möglichkeit bestehen, daß an der Oberfläche von SiO_2 Stellen von Sauerstoffüberschuß, vielleicht sogar von elementarem Silicium bestehen.

Der Wasserstoff (einige Zehntel Mikromol pro m^2) könnte dann auch von der Oxydation dieser Zentren durch adsorbiertes Wasser herrühren.

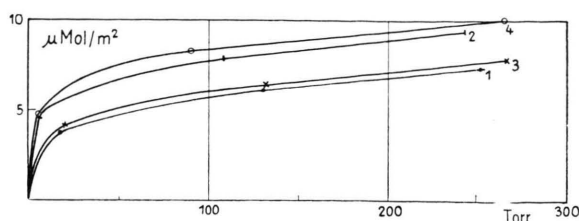


Abb. 1. Ammoniakadsorption an Si bei 25°C mit (Kurven 2 und 4) und ohne Wasservorbelegung (Kurven 1 und 3).

³ W. A. Weyl, Research Suppl. 3, 230 [1950].

Die wechselseitigen Verwachsungen von Cu und Cu_2O nach Oxydation und Reduktion

Von G. Jellinek, E. Menzel und
Chr. Menzel-Kopp

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 10a, 802–803 [1955]; eingeg. am 9. September 1955)

Unter den gesetzmäßigen Kristallverwachsungen nehmen die Reaktionsschichten (Anlaufhäute) eine besondere Stellung ein. Das Material des Gastkristalls ist hier durch chemische Reaktion des Trägerkristalls mit dem umgebenden Medium entstanden. Am häufigsten wurden bisher derartige Verwachsungen durch Oxydation von Metalkristallen hergestellt und untersucht; aber auch Reduktionsschichten gehören in diesen Zusammenhang, sie sind bisher weniger beachtet worden.

Es interessiert nun, wie die Verknüpfungsgesetze bei Reduktionsschichten aussehen und wieweit sie den Gesetzen ähneln, die für die entsprechende Oxydation gefunden worden waren.

Wir haben hierfür das System $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ausgewählt. Das kubische Oxydul enthält, wie das Metall, die Kupferatome in flächenzentrierter Anordnung, es besitzt aber eine größere Gitterkonstante. Die Orientierungen des thermisch entstandenen Oxyduls waren durch Versuche mit Kupfer-Kristallkugeln für alle möglichen Kupferflächen ermittelt worden^{1,2}. Es hatte sich gezeigt, daß nur zwei Typen von geordneten Verknüpfungen auftreten: Entweder liegt das Oxydul völlig parallel zum Kupfergitter, oder es ist in einer Art von Zwillingstellung in bezug auf das Oktaeder mit dem Kupfer verwachsen. Diese zweite Orientierung, die „anti-

parallele“, kann auf der Kupferkugel in einem Oktanten zwischen drei Würfelpolen einen einheitlichen Oxydulkristall bilden. Es liegt hier im Cu und Cu_2O stets wenigstens eine Schar der Flächendiagonal-Ketten parallel, diese Ketten sind in beiden Gittern am dichtesten mit Cu-Atomen besetzt. Der visuell einheitliche antiparallele Oxydulkristall erwies sich in Röntgenaufnahmen an verschiedenen Stellen als systematisch um die mit dem Cu gemeinsame Kette verkippt. So zeigten sich etwa über allen Cu(113)-Polen Cu_2O (110)-Pole und über Cu(001) Cu_2O (111)-Pole, während für eine undeformierte Zwillingverwachsung auf den genannten Cu-Polen Cu_2O (771)- bzw. Cu_2O (221)-Pole zu erwarten wären. Die beobachteten Verknüpfungen über Cu(113) und Cu(001) werden verständlich, wenn man die annähernde Äquidistanz der Flächendiagonal-Ketten von Cu und Cu_2O für die angegebenen Pole ins Auge faßt².

Auf den Kupferkugeln fand sich paralleles und antiparalleles Oxydul in Anordnungen, die der Symmetrie der Cu-Unterlage entsprachen. Die Art der Anordnung wurde jeweils durch die Oberflächenmodellierung (chemische Vorätzung) des Kupfers vor der Oxydation bedingt². Andere in der Literatur gelegentlich erwähnte Verwachsungen sind in einer früheren Arbeit¹ zusammengestellt, wir haben sie bei unserer Präparationsmethode nie beobachtet.

Für den Reduktionsversuch gingen wir von den geschliffenen Oxydulschichten aus. Sie wurden schwach mit KCN geätzt und in einem evakuierbaren Ofen zwischen 300 und 600°C 2 bis 10 sec lang mit Wasserstoff von 3 bis 10 Torr reduziert. Reduktionskupfer, das unterhalb von 350°C entstanden war, konnte auf dem Cu_2O visuell nicht bemerkt werden, es zeigte sich aber bei der Elektronenbeugung. Dikere Schichten, die bei höherer Temperatur entstanden waren, hatten helle Kupferfarbe, sie waren teils blank und

¹ E. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 256, 49 [1948].

² E. Menzel, Ann. Phys., Lpz. 5, 163 [1949].