

W. KLEMM, Münster: *Untersuchung an Halbmatalen^{a)}*

Übergangselemente (Ga, Bi, Si, Ge, Sn) zwischen nichtmetallischem und metallischem Zustand verringern beim Schmelzen ihr Volumen, ihr Gitter fällt zusammen und es wird eine viel dichtere Schmelze mit größerer Leitfähigkeit gebildet. Germanium reduziert sein Volumen beim Schmelzen um ungefähr 6%, Antimon ändert es um 12%. Gleichzeitig wurde vom Antimon die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Achsenwinkel und der Achsen untersucht. Arsen, das sich umgekehrt wie Germanium und Antimon verhält, dehnt sich beim Schmelzen aus, verliert seine metallischen Eigenschaften und wird ein schlechter Leiter, da das in geordneten Doppelschichten aufgebaute kristalline Gitter in den ungeordneten, aber noch aus Doppelschichten bestehenden, amorphen Zustand übergeht. Untersuchungen an Selen und Tellur ergaben, daß sich der Übergang von Metall zum Halbmetall beim Schmelzvorgang und bei der Schmelze selbst vollzieht. Allerdings ist die Ausdehnung, die auf einem Auseinandergehen der schwachen Atombindungen beim Erhitzen beruht, bei beiden Elementen gering. Die Volumenänderungen bei den Schmelzvorgängen wurden durch Dichte-Messungen verfolgt.

W.-F.-Th.-K. [VB 607]

3. Internationaler Kongreß der Internationalen Union für Kristallographie

Vom 21. bis 28. Juli 1954 fand in Paris unter dem Ehrenpatronat des Präsidenten der Französischen Republik der „3. Internationale Kongreß der Internationalen Union für Kristallographie“ statt. Daran schlossen sich am 29. und 30. Juli je ein Symposium über den „Mechanismus von Phasenänderungen in Kristallen“ sowie über die „Lage von Wasserstoff-Atomen und die Wasserstoffbrücken-Bindung“ an.

Neben einigen großen Hauptvorträgen fanden über 400 Einzelvorträge statt. Außerdem wurden Fragen des Unterrichts in der Kristallographie und der Erfassung kristallographischer Daten behandelt. Kommissionssitzungen betrafen Fragen der Acta crystallographica, der Nomenklatur und der Internationalen Tabellen sowie die Strukturberichte.

W. Kleber (Berlin) behandelte den Zusammenhang des Kristallwachstums mit Morphologie und Struktur. Alle theoretischen Versuche, eine Korrespondenz zwischen morphologischen und strukturellen Bauelementen herbeizuführen, zeigen eine Diskrepanz mit der Erfahrung. Auch die Milieufaktoren und die Konzentrationsverhältnisse beim Kristallwachstum lassen sich durchaus noch nicht theoretisch in ihrer Wirkung übersehen. Es müssen nach Ansicht des Vortr. bei der Diskussion dieser Probleme die physikalisch-chemischen Oberflächenprozesse des Kristallwachstums stärker als bisher berücksichtigt werden. — F. C. Frank (Bristol) entwickelte die Grundlagen des Wachstums von Kristallflächen in Spiralen (Film). Nach I. Fankuchen (Brooklyn) konnten bis 1947 nur an zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Stoffen, Benzol und Brom, die Strukturen mit Einkristallen bestimmt werden. Zwei neue Verfahren haben zu einer starken Ausdehnung dieses Gebietes geführt. So ergibt sich, daß das Diketen ein 3-Buteno- β -lacton ist, daß die Ameisensäure in festem Zustand nicht dimerisiert ist, sondern sich durch Wasserstoffbrücken zu langen Ketten zusammenlagert. Die Kristallstruktur einiger niedrig siedender Borane führte zur Aufstellung der endgültigen Formeln. Noch unveröffentlichte Ergebnisse des Vortr. betreffen die Kristallstruktur des Formamids, des Octamethyltetrasiloxans (der achtegliedrige Si—O—Si—Ring ist nicht eben wie der sechsegliedrige Ring im Trimeren) und des Dimethylacetylens (die Länge der Einfachbindung ist auf 1,45 Å verkleinert, die der Dreifachbindung auf 1,21 Å vergrößert). Der bisherige Meßbereich erstreckt sich nur bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs; eine Erweiterung nach noch tieferen Temperaturen könnte die Aufklärung der Struktur von Ozon, Diboran usw. bringen, vielleicht auch Beiträge zur Strukturumwandlung beim Beginn der Supraleitfähigkeit und ähnlicher Probleme.

H. M. Powell (Oxford) trug über bekannte und neuartige Einschluß-Verbindungen vor und demonstrierte an Modellen die sterischen Verhältnisse, wie etwa bei der Einlagerung von Edelgasen in ein Gerüst von Hydrochinon.

D. Hodgkin (Oxford) berichtete über die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen an Vitamin B₁₂. Durch Kombination chemischer (insbes. Ersatz der CN- durch CNSe-Gruppe) und röntgenographischer Daten (Ermittlung der Phasen) kann nicht nur

die Lage der schweren Atome, sondern trotz der komplizierten Struktur auch weitgehend die Lage der anderen Atome festgelegt werden. In vielen Fällen können diese in Bezug gesetzt werden zu den chemischen Befunden. Doch gehen z. Zt. die röntgenographischen Ergebnisse über die chemischen hinaus und lassen Atomanordnungen in bisher chemisch nicht geklärten Teilen der Molekel erkennen.

A. H. Levy (Oak Ridge) berichtete über neuere Ergebnisse mit Neutronenstrahlen. Da das magnetische Moment der Neutronen in Wechselwirkung mit den Magnetfeldern der Elektronenschalen treten kann, läßt sich mit Hilfe der Neutronen die Größe der Weisschen Bezirke nachprüfen. Magnetische Untersuchungen an Übergangselementen, einschl. Oxyden (Ferrite) und Legierungen, führten zu Aussagen über die Elektronenschalenstruktur, so beim MnO zu der den Antiferromagnetismus bedingenden Anordnung mit antiparallelen Spins. Bei Kristallstrukturen treten grundsätzlich dieselben Beugungseffekte wie mit Röntgenstrahlen auf, aber da bei Elementen mit fast gleicher Ordnungszahl sehr verschiedene Wirkungsquerschnitte auftreten können und sogar der Wasserstoff anspricht, können die Ergebnisse über den bisher mit Röntgenstrahlen erforschten Bereich erweitert werden, wie Untersuchungen an Eis, Harnstoff, Oxalsäure-dihydrat, Ammoniumsalzen usw. zeigen.

In dem Symposium über den „Mechanismus von Phasenänderungen in Kristallen“ wurden zwei einleitende Vorträge gehalten. A. Guinier (Paris) sprach über Allgemeines vom thermodynamischen und kristallographischen Standpunkt, wobei im letzten Falle besonders die Buegerschen Betrachtungen im Vordergrund standen. Aber diese zur Klassifikation dienende Einteilung ist rein schematisch und hat nichts mit den Übergangsmechanismen von einer Form zur anderen zu tun. Hierbei spielt nicht die Gleichgewichtsstruktur der Ausgangs- und Endphasen eine Rolle, sondern die gesamte Formänderung des Kristalls muß berücksichtigt werden, vor allem die thermischen Schwingungen einzelner Atome oder die Versetzung von einer größeren Anzahl von Atomen. Weiter wurden die Prozesse der Entmischung aus einem übersättigten Zustand behandelt, Vorgänge, die bei der Kalt- bzw. Warmaushärtung eine Rolle spielen. B. E. Warren (Cambridge Mass.) berichtete über die Anwendung röntgenographischer Methoden auf die Untersuchung des Übergangs von einer ungeordneten in eine geordnete Phase; dabei zeigen die neuesten Messungen die Existenz eines zweiphasigen Übergangsgebietes, in dem geordnete und ungeordnete Anteile sich im Gleichgewicht miteinander befinden. Es werden drei Ursachen für den Übergang zur Ordnung diskutiert: a) Änderung der Zwischenkräfte für ungleiche nächste Nachbarn (A liebt B), b) Änderung der Energie zwischen Atomen verschiedener Größe und c) Verringerung der Elektronenenergie durch Änderung der Brillouin-Zonen. Die meisten theoretischen Ansätze legen die Annahme a) zu Grunde, aber ihre Erfolge beruhen wohl darauf, daß die in ihnen benutzten Konstanten teilweise die Effekte zu b) und c) einschließen. Die Röntgenuntersuchungen haben sich bisher meistens mit Messungen an Proben im Gleichgewicht befaßt. Nur wenige Beispiele über die Kinetik der Umordnung liegen vor, so daß in Bezug auf die Kinetik vieles ungeklärt ist.

In dem Symposium über die „Lage der Wasserstoffatome und die Wasserstoffbrücken-Bindung“ sprach I. D. Bernal (London) allgemein über die Rolle des Wasserstoffs. Der Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen in Metallen oder als Wasserstoff in homöopolaren Bindungen hat nur geringen Einfluß auf die Bindungsenergien in Kristallen. Dagegen kann der polare Wasserstoff in Säuren, Basen oder neutralen Molekeln die Bindung weitgehend beeinflussen (Wasserstoff-Bindungen). M. Magat (Paris) behandelte zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Lage des Wasserstoffs wie Spektrometrie, Infrarot, Raman-Spektren, Faraday-Effekt und thermodynamische Verfahren. Als Ergebnis dürfte festzustellen sein, daß in der „langen Wasserstoff-Bindung“ (O—O Abstand zwischen 2,65 bis 2,90 Å liegend; Bindungsenergie 4–6 kcal), wie sie in Eis, Alkoholen oder „dimeren Carbonsäuren“ vorliegt, die Bindung rein elektrostatisch ist. In der „kurzen Wasserstoff-Bindung“ (O—O-Abstand 2,44 bis 2,65 Å) ist der elektrostatische Anteil im allgemeinen noch überwiegend, so beträgt beim O—O-Abstand von 2,55 Å der nichtelektrostatische Anteil etwa 10%. Solche Bindungen liegen z.T. vor im Oxalsäure-dihydrat, Seignettesalz und KH₂PO₄ bzw. KD₂PO₄. Eine besondere Rolle spielt die „symmetrische Wasserstoff-Bindung“, bei der das Wasserstoffatom symmetrisch zwischen den beiden schwereren Atomen eingelagert ist und die in einem Resonanzphänomen begründet ist. Diese Art Bindung ist bisher nur sicher im (FHF)-Ion festgestellt (Abstand F—F: 2,26 Å; Bindungsenergie 27 kcal); vielleicht liegt auch im Nickel-diacetyl-dioxim ein gleichartiger Fall vor.

—B. [VB 616]

^{a)} Vgl. diese Ztschr. 64, 83 [1952].