

hat zu verschiedenen Erklärungen Anlaß gegeben: Adsorptionsmessungen deuten auf eine Sublimation des Wasserdampfes an den Eiskeimen hin (Schäfer, Birstein); andererseits wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß eine Dipol-Schicht an der Oberfläche der Tröpfchen, die das Gefrieren verhindert, durch Dipol-Schichten der Keim-Oberflächen zerstört werden könnte.

Die Untersuchung einer großen Anzahl von Keimsubstanzen durch den Vortr. bestärkte die Auffassung, daß es sich um eine Oberflächenwirkung handeln muß; auch sind alle aktiven Substanzen äußerst unlöslich in  $H_2O$ . Eine Entscheidung zugunsten eines der beiden oben erwähnten Mechanismen kann aber noch nicht getroffen werden; einerseits scheitert die Epitaxie nicht die Hauptrolle zu spielen, da verschiedene Keimsubstanzen keine eisähnlichen Gitter-Netzebenen aufweisen; andererseits erklärt die Doppelschicht-Theorie die Verschiedenheit der Eiskeimwirkung nicht befriedigend.

G. I. IZMAILOVA, P. S. PROKHOROV und B. V. DERJAGUIN, Moskau: *Möglichkeit der Oberflächen-Aktivierung und -Passivierung von Keimen für die Wasserdampf-Kondensation*.

Zur Untersuchung der Wasserkondensationskerne NaCl und  $SiO_2$  verwenden die Autoren eine Mischkammer, in der ein gereinigter, warmer, feuchter Luftstrom mit kalter Luft, der Kerne beigeben wurden, zusammentrifft. Die Temperatur des warmen Luftstroms wird so variiert, bis gerade Kondensation eintritt; die benötigte Übersättigung errechnet sich aus den Zustandsdaten der beiden Luftmassen.

Für zersprühte NaCl-Lösung als Kerne wird ein Vergleich mit der Theorie angestellt. Die kritische Übersättigung in Funktion der Kerngröße ergibt für große Kerne im Experiment zu kleinen Werten, wegen der verfrühten Sichtbarkeit, für kleine Kerne jedoch zu großen Werten, da die Theorie mit einem quasistatischen Prozeß

rechnet. Durch Adsorption verschiedener Gase an den NaCl-Partikeln vor deren Eintritt in die Mischkammer konnte ihre Aktivität als Kondensationskerne verstärkt oder abgeschwächt werden. Die  $SiO_2$ -Teilchen wurden einer Hitzebehandlung unterzogen, wodurch die kritische Übersättigung erhöht wurde, was von den Vortr. einer erschwerten Bildung von Donator-Acceptor-Bindungen zugeschrieben wird.

V. K. LA MER und V. G. DROZIN, New York: *Filtration monodisperser fester Aerosole*.

Die Erzeugung fester monodisperser Aerosole wird diskutiert: Die pneumatische Zerstäubung von Pulvern hat verschiedene Nachteile, wie Klumpenbildung, schlecht definierte Teilchenform, starke Verdünnung, variierende Partikelgröße. Die Ausnutzung der Kondensationskerne ergibt bessere Resultate. Die Substanz, von der man ein festes Aerosol wünscht, wird in Dampfform mit Kernen versetzt und in einer Kühlsäule kältewärts bewegt, wobei an einem gewissen Punkt Kondensation und nachfolgend Verfestigung eintritt; je nach Substanz geschieht dies sofort (z. B. mikrokristalline Wachse) oder erst nach geraumer Zeit (Stearin-Säure, Schwefel).

Mit den so erzeugten monodispersen Aerosolen wurden Filtrationsversuche unternommen. An Diagrammen wurde die Durchlässigkeit verschiedener Filterpapiere in Funktion der schon vorhandenen Filtertmenge, der Geschwindigkeit und der Teilchengröße gezeigt. Besonders wurde darauf hingewiesen, daß das feste Aerosol im Gegensatz zum flüssigen sich in den Zwischenräumen der Filterfasern festsetzt und das Filter blockiert; der Logarithmus der anfänglichen Durchlässigkeit ist proportional zum Radius der Teilchen, jedoch kaum von der Geschwindigkeit (im Bereich 3–30 cm/s) abhängig. [VB 943]

## Deutsche Mineralogische Gesellschaft

### 4. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde

Darmstadt, 25. und 26. April 1957

#### Aus den Vorträgen:

A. SEEGER, Stuttgart: *Fehlstellen in Kristallen und ihr Einfluß auf die Kristalleigenschaften*.

Eine Reihe von physikalischen Eigenschaften der Festkörper läßt sich nicht mit der Vorstellung eines homogenen Kontinuums oder der eines idealen Gitters erklären. Die Erscheinungen der Reaktivität der Festkörper, der elektrolytischen Leitfähigkeit von Kristallen, der Selbstdiffusion und der Kristallplastizität zwingen vielmehr zur Betrachtung der Kristallbaufehler. Diese kann man unterteilen in: nulldimensionale Fehler (Leerstellen und Zwischengitteratome bei Frenkel- und Schottky-Fehlordinaten); eindimensionale Baufehler (einschließlich in einem Zylinder, z. B. Versetzungen; nicht zu verwechseln mit eindimensionaler Fehlordinnung nach Jagodzinski und Laves); zweidimensionale Baufehler (Korngrenzen, Zwillingsgrenzen, Stapelfehler); dreidimensionale Baufehler (bedingen eigentlich schon neue Phase). Weiter gibt es Fehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht und solche im Nichtgleichgewicht. Versetzungen z. B. liegen stets im Nichtgleichgewicht vor, da ihre Bildungsenergie sehr groß, der Entropiegewinn dagegen klein ist.

Die Zusammenhänge zwischen den Typen wurden an Beispielen behandelt. So können etwa Leerstellen und Zwischengitteratome an Versetzungen erzeugt oder eingebaut werden. Nachweisen kann man Versetzungen elektronenmikroskopisch an Platin-Phthalocyanin und Kupfer-Phthalocyanin. Röntgenographisch sollen sie sich in der Kleinwinkelstreuung bemerkbar machen, da ihre Wirkung im Gitter sehr weit reicht. Zur Erklärung muß man aber die nicht-lineare Elastizitätstheorie heranziehen. Auch die Änderung der Gitterkonstanten auf Grund von Versetzungen wurde an kaltverformten Metallen nachgewiesen. Schließlich läßt sich die Versetzungszahl aus dem elektrischen Widerstand bestimmen.

G. E. R. SCHULZE, Dresden: *Erforschung der Orientierungsmagnetischer Atommomente in Kristallen mittels Neutroneninterferenzen*.

Die Neutroneninterferenzen werden im allgemeinen durch dieselben Gesetzmäßigkeiten beschrieben wie die Röntgeninterferenzen. Wichtig sind einige Abweichungen, die neue Aussagen erlauben. 1. Die Neutronen werden hauptsächlich durch den Kern gestreut, dem man eine Kernstreuamplitude zuordnen kann. Diese muß experimentell bestimmt werden, und ist keine einfache Funktion des Atomgewichts. Auch haben verschiedene Isotope desselben Elements verschiedene Kernstreuamplituden, die sich sogar im Vorzeichen unterscheiden können. Die Kernstreuampli-

tude ist wegen der Kleinheit der Kerne praktisch winkelunabhängig. 2. Der Kernstreuung überlagert sich eine Streuung, die durch Wechselwirkung der magnetischen Momente der Neutronen mit dem resultierenden magnetischen Moment der Elektronenhülle zustande kommt. Diese Streuung ist stark winkelabhängig und überlagert sich der Kernstreuung. Mit ihr kann man die Verteilung der magnetischen Momente der Atome auf die Gitterplätze und ihre absolute Lage im Gitter untersuchen. So prüfte man etwa Stoffe, die auf Grund der Zahl der ungepaarten Elektronen ein hohes atomares magnetisches Moment besitzen müßten, das nicht nachweisbar war. Da man mit Neutronenbeugung auch keinen Antiferromagnetismus finden konnte, muß man annehmen, daß hier die d-Elektronen nicht mehr den einzelnen Atomen zugeordnet sind, sondern kollektiv aufgefaßt werden müssen. Der Antiferromagnetismus von  $MnO$  dagegen konnte durch Neutronenbeugung nachgewiesen werden, der Einfluß des S auf die Kopplung der Mn-Spins in den beiden MnS-Modifikationen konnte festgestellt werden.

A. NEUHAUS, Bonn: *Partiell-isomorphe Mischbarkeit, insbesondere am Beispiel der Mischpartner  $NaF-Na_2U_2O_7$* .

$NaF$  baut Uran in das Kristallgitter ein und ergibt dann im UV-Licht eine intensive Fluoreszenz. Dieses Verhalten wird zu einem qualitativen Uran-Nachweis benutzt. Die Art, in der das Uran eingebaut wurde, war bislang unbekannt.

Bis 1% Uran konnte als Natriumuranylacetat oder Urannitrat in  $NaF$ -Einkristalle (gezüchtet nach dem Nacken-Kyropoulos-Verfahren) homogen eingebaut werden. Bei höheren Temperaturen nimmt  $NaF$  bis 3% Uran homogen auf, die dann beim Abkühlen als eigene Phase ausgeschieden werden. Diese Phase kann durch Herauslösen des  $NaF$  rein gewonnen werden. Optische und röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß sie rhombisch kristallisiert und sich in Blättchen  $\parallel$   $(111)_{NaF}$  abscheidet. Die Zusammensetzung wurde zu  $Na_2U_2O_7$  bestimmt. Fluor wird an Stelle von Sauerstoff höchstens in ganz geringen Mengen eingebaut.

Die Gitterkonstanten der neuen Substanz wurden bestimmt. Da in drei Gitterdimensionen sehr gute Übereinstimmung zwischen den  $\frac{1}{2}NaF$ -Werten und denen des  $Na_2U_2O_7$  besteht ( $2 \times [1\bar{1}2]_{NaF} = 11,318$  kX,  $3 \times [100]_{Na_2U_2O_7} = 11,175$  kX;  $2 \times [110]_{NaF} = 6,534$  kX,  $[010]_{Na_2U_2O_7} = 6,685$  kX;  $3 \times [111]_{NaF} = 12,0$  kX,  $[001]_{Na_2U_2O_7} = 11,88$  kX;  $V = 295,83$  kX<sup>3</sup> in beiden Fällen), liegt ein typischer Fall partiell-isomorpher Mischbarkeit vor, und das Uran kann als Natriumdiuranat bis zu Teilchen molekularer

Dimensionen herab „homogen“ eingebaut werden. In den Zonen, die bei der Abkühlung entmischen, ließ sich optisch die durch die Gitterbeziehungen geforderte Orientierung der Na-diuranat-Teilchen bestätigen.

*J. ZEMANN*, Göttingen: *Bestimmung der Kristallstruktur von Langbeinit nach der Methode des isomorphen Ersatzes.*

Langbeinit  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  ist ein Vertreter der kubischen Langbeinit-Struktur, von der bis jetzt 16 Glieder bekannt sind. Die Patterson-Projektion längs einer Würfekante gibt bei der Größe der Zelle und dem Fehlen stark streuernder Atome keine Anhaltspunkte für die Struktur.  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  gestattet dagegen die Festlegung der Tl-, Mn- und S-Lagen. Mit den entsprechenden K-, Mg- und S-Lagen wurden die Vorzeichen der Intensitäten bestimmt, eine Fourier-Projektion berechnet und schrittweise verfeinert. Die Übereinstimmung der beobachteten und der aus der Struktur berechneten Intensitäten der Röntgenreflexe ist recht gut.

Die  $SO_4$ -Tetraeder sind innerhalb der Fehlernähe unverzerrt. Mg ist von Sauerstoff in Gestalt verzerrter Oktaeder umgeben.

*C. HERMANN*, Marburg: *Neuere Ergebnisse bei Harnstoff- und Thioharnstoff-Einschlußverbindungen.*

Hermann und Lenné fanden bei Einschlußverbindungen eigentümliche rhombische Überstrukturen, die jetzt von Otto an Harnstoff-Dibromhexan und -Dichlorhexan-Einschlußverbindungen verfolgt wurden. Einkristallnadeln waren z. T. hexagonal, z. T. rhombisch. Die Umwandlung hexagonal  $\rightarrow$  rhombisch erfolgte innerhalb einer Woche, in der Zwischenzeit existierten beide Strukturen nebeneinander. An Laue-Aufnahmen wurde der Übergang verfolgt. Zur Erklärung wird eine Aufteilung der bei der hexagonalen Struktur gleichwertigen Schraubenachsen in Rechts- und Linksschraubenachsen angenommen, die nach bestimmten Gesetzen erfolgen muß.

*W. HOPPE*, München: *Molekülstruktur und thermische Untergliederung in Kristallen* (mit Beispielen).

Die diffuse Temperaturstreuung läßt sich als Hilfsverfahren bei der Strukturbestimmung auswerten. Die Wärmebewegung der Teilchen bewirkt eine Abnahme der Röntgenintensitäten der Kristallreflexe und das Auftreten eines diffusen Streuuntergrundes. Durch Auswertung der diffusen Streuung in der Nähe der reziproken Gitterpunkte lassen sich z.B. die Elastizitätskonstanten eines Stoffes experimentell bestimmen. Der durch die Temperaturstreuung hervorgerufene Untergrund enthält jedoch auch Aussagen über die Streuverteilung von starren Atomgruppen oder Molekülen, wenn das Kristallgitter aus solchen zusammengesetzt ist. Die Schwierigkeit besteht darin, den strukturellen Teil des diffusen Streuuntergrundes von dem elastischen Anteil zu trennen und zur Analyse der Molekülstruktur zu benutzen. Am Beispiel des Anthrachinons wurde das Verfahren erläutert.

*H. RAETHER*, Hamburg: *Nachweis von Gitterbaufehlern im Interferenzbild.*

Es wurde diskutiert, welche Informationen ein Interferenzbild über den nicht idealen Aufbau eines Kristallgitters liefert. Besteht zwischen den Fehlern keine Korrelation, sind sie also völlig unabhängig voneinander, so liefern sie lediglich einen Beitrag zum kontinuierlichen Untergrund. Eine Nahordnung bedeutet eine Korre-

lation nur für endliche Abstände, eine Fernordnung eine Korrelation auch bei beliebig großem Abstand. Die Korrelation der Fehler kann man dem Untergrund entnehmen.

Beispiele: Die Wärmebewegung bringt eine Lagenehrlordnung der Teilchen, die nicht durch Artenfehlordnung gestört wird. Würde jedes Teilchen unabhängig von den anderen schwingen, so müßten die Reflexe mit dem Temperaturfaktor versehen werden, sie würden also geschwächt, der Rest der Streustrahlung geht in den kontinuierlichen Untergrund. Da benachbarte Teilchen aber miteinander gekoppelt sind, enthält der Untergrund periodische Anteile, jedes Laue-Maximum ist von Nebenmaxima umgeben. Aus dem Untergrund lassen sich daher die Elastizitätskonstanten der Kristalle berechnen, da die Wärmebewegung den Kristall in elastischen Wellen durchsetzt. — Eine Schichtenfehlordnung gestattet die Bestimmung des Fehlordinungsgrades und der Fehlordinungsart aus der Verschmierung der Röntgenreflexe längs gewissen Gitterstäben, wie sie am Beispiel der Kohle, des hexagonalen Kobalts und allgemeiner bei den kubisch-hexagonalen dichtesten Kugelpackungen vorgenommen wurde. Eine Verzwilligung von kubischen Kristallen nach [111] fällt ebenfalls hierunter.

Einbau von Fremdatomen bewirkt nach Huang und Tucker theoretisch folgende Veränderungen in den Röntgenreflexen: 1. Die Laue-Maxima werden etwas verschoben, da das Gitter sich etwas dehnt; 2. Die Laue-Maxima werden nicht verbreitert; 3. Die Intensität wird reduziert ähnlich wie bei der Wärmebebung; 4. Um die Laue-Maxima herum tritt ein allgemeiner Untergrund auf.

Experimentell wurden Zwischengitterplätze und Fehlstellen durch Bestrahlung eines Diamant-Gitters erzeugt und die Theorie bestätigt.

Die Streuung durch die Baufehler ist immer ein kleiner Effekt neben der normalen Beugung. Verwendung besonders langwelliger Neutronenstrahlung vermeidet das Auftreten von Laue-Reflexen und ermöglicht ungestörte Beobachtung der Baufehlerstreuung.

*K. HAUFFE*, Frankfurt: *Fehlordinungserscheinungen im Innern und an der Oberfläche von Ionen- und Valenzkristallen.*

Alle Ionen- oder Valenzkristalle sind mehr oder weniger fehlgeordnet. Die Berücksichtigung dieser Fehlordnung ist nach der homogenen Theorie möglich, die gleiche Fehlordnung in der ganzen Phase annimmt. Diese Voraussetzung ist besonders bei hohen Temperaturen oft erfüllt; die Fehlordnung steht im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre. Die verschiedenen Fehlordinngungstypen (Frenkel-, Anti-Frenkel-, Schottky- und Anti-Schottky-Typ) wurden skizziert und an Beispielen erläutert. Die Typen lassen sich durch elektrolytische Überführung nachweisen. Auf die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Defektelektronen bzw. freien Elektronen und Ionenfehlordnungsstellen im Kristall wird besonders hingewiesen (z. B. p-Typ, n-Typ und i-Typ der Leitfähigkeit).

Wegen der technischen Bedeutung der Fehlordinngungerscheinungen in der Nähe der Oberfläche und an der Korngrenze des Kristalls muß auch der elektronische Einfluß einer Nachbarphase auf die Fehlordnung im Kristall betrachtet werden. So wird etwa bei tiefer Temperatur  $O_2$  an der Oberfläche adsorbiert, wodurch in der Grenzschicht eine Raumladung entsteht. Die Elektronendiffusion und die Diffusion von Ionen im Gitter ist auch in diesen Fällen wichtig, da auf diesem Wege ein Ausgleich der Randschichtstörungen möglich ist.

[VB 941]

## Chemiedozenten-Tagung Rostock

23.–25. Mai 1957

Aus den Vorträgen:

*G. RIENÄCKER* und *H. H. PLAGEMANN*, Berlin und Rostock: *Der katalytische  $N_2O$ -Zerfall an Nickel-Aluminium-Oxydgemischen; – ein Beitrag zur Frage der „aktiven Zwischenzustände“ bei Festkörperreaktionen.*

Es wurde der katalytische Zerfall des Distickstoffoxyds an Nickeloxyd, Aluminiumoxyd und ihren Mischungen untersucht. Die Mischoxyde wurden durch Vermengen der Reinoxyde (1:1) und Tempern bei verschiedenen Temperaturen (bis 1400 °C) hergestellt. Dabei tritt ab rund 1100 °C die Bildung des Spinells  $NiAl_2O_4$  ein.

Röntgenographische Untersuchungen, Präzisionsbestimmungen der Oberflächengröße und der Verlauf der katalytischen Eigenschaften ergeben keine Anhaltspunkte für das Auftreten sog. „aktiver Zwischenzustände“ bei dieser Festkörperreaktion.

Aus den katalytischen Eigenschaften der Oxydgemische kann geschlossen werden, daß schon bei tieferen Vorerhitzungstemperaturen als 1100 °C die Elektronenfehlordnung des Halbleiteroxyds  $NiO$  durch Einbau von Aluminiumoxyd verändert wird.

*J. BEHREND* und *A. ERNST*, Halle: *Substituierte aromatische Disulfimide als Urtitersubstanzen* (vorgetr. von J. Behrend).

Aromatische Disulfimide des Typs  $R-SO_2-NH-SO_2-R$  sind starke Säuren, kristallisieren gut und lassen sich verhältnismäßig leicht analysenrein darstellen. Ausgehend vom Diphenyl-disulfimid wurden durch Substitutionen Prototypen von substituierten diaromatischen Disulfimiden hergestellt und auf Löslichkeit, Säurestärke und Beständigkeit geprüft.  $NO_2$ - und  $OH$ -substituierte Disulfimide eignen sich gut als Urtitersubstanzen. Sie lassen sich als starke Säuren gut titrieren. Kristallisiert wie auch in wässriger Lösung sind sie völlig beständig und erleiden auch bei langer Aufbewahrung keine Veränderungen. Die gebräuchlichen Indikatoren können auch hier verwendet werden.

*T. H. PYL*, Greifswald: *Über die Bildung substituierter 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene<sup>1)</sup>.*

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 68, 374 [1956].