

GDCh-Ortsverband Berlin

am 27. April 1961

H. BETHGE, Halle/S.: Neue Untersuchungen zum Kristallabbau und Kristallwachstum am NaCl.

Nach der Theorie zum Kristallwachstum und zum Kristallabbau ist auf der Kristalloberfläche eine Lamellenstruktur mit Stufenhöhen atomarer Größenordnung zu erwarten. Solche der Theorie ausgezeichneten Strukturen liefert die Abdampfung im Hochvakuum. Die elektronenmikroskopische Abbildung der auf einer Würfelfläche zumeist nur einen Netzebenenabstand hohen Lamellenstufen gelingt durch das Präparationsverfahren der Golddekorierung. Verlauf und Anordnung der Abdampflamellen werden durch die zur Oberfläche durchstoßenden Versetzungen vorgegeben, wobei für den Fall der Schraubenversetzung die jeweils zugehörigen Burgers-Vektoren die Stufenhöhe bestimmen. In Übereinstimmung mit den gittertheoretisch zu erwartenden Größen der Burgers-Vektoren werden Abdampfspiralen mit der Stufenhöhe $a/2$ und a beobachtet. Für die runden, häufigeren Spiralen der Stufenhöhe $a/2$ ist die Abdampfgeschwindigkeit isotrop, für die quadratisch begrenzten, doppelt so hohen Abdampfspiralen muß dagegen die Abbaugeschwindigkeit in [110]-Richtung größer sein. Dieser experimentelle Befund läßt sich theoretisch begründen, wobei sich die Gedankengänge der Kossel-Stranskischen Theorie auszeichnen bewähren.

Die Abdampfstrukturen werden durch Verunreinigungen der Kristalle in zweierlei Weise beeinflußt. Einmal führen „verunreinigte Versetzungen“ zu tiefen Grübchen, zum anderen beeinflussen homogen im Kristall verteilte Verunreinigungen den Verlauf der Lamellenstufen, die an den Verunreinigungen hängen bleiben. Die Ergebnisse an mit Ca-Ionen dotierten Kristallen zeigen, daß es dadurch möglich sein sollte, solche atomar vorliegenden Verunreinigungen abzubilden, die eine erhöhte Bindungsenergie des Gitters bewirken.

Zum Kristallwachstum am NaCl wurden elektronenmikroskopisch beobachtete Strukturen beschrieben, die durch folgenden Wachstumsvorgang entstehen: Auf einem durch Wasserdampf in dünnster Schicht angelösten Kristall wachsen bei einer Temperung im Hochvakuum die zuvor gelösten Kristallbausteine derart auf, daß auch hier die von der Theorie erwarteten Lamellenstrukturen entstehen.

[VB 466]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 8. Mai 1961

G. RINCK und *H. HEYDTMANN*, Frankfurt/M.: Über die Kinetik des thermischen Zerfalls der Monochlorparaffine in der Gasphase.

Der homogene thermische Zerfall der Monochlorparaffine in der Gasphase, der zu Olefin und Chlorwasserstoff führt, zeigt alle charakteristischen Eigenschaften von unimolekularen Reaktionen. Die Zerfallsgeschwindigkeiten der Monochlorparaffine lassen sich zu deren Molekülstruktur in Beziehung bringen. Bei einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten ist zu beachten, daß für die meisten Moleküle mehrere Übergangszustände möglich sind, und zwar gerade so viele, wie es gleichwertige Wasserstoff-Atome in α -Stellung zum gebundenen Chlor-Atom gibt. Beim Isobutylchlorid ist dies z. B. nur ein Wasserstoff-Atom, während es beim tert. Butylchlorid neun Wasserstoff-Atome sind. Man muß deshalb die Geschwindigkeitskonstanten jeweils durch eine entsprechende Zahl dividieren, und man erhält sog. reduzierte Arrheniusche Gleichungen $k' = A'' \cdot e^{-E/RT}$. Aus einer graphischen Darstellung dieser Beziehungen im $\log k'/T$ -Diagramm lassen sich folgende Regelmäßigkeiten für den thermischen Zerfall der Monochlorparaffine ablesen:

1. Die Abspaltungsgeschwindigkeit nimmt zu in der Reihenfolge: prim. Chlor-Atom, sek. Chlor-Atom, tert. Chlor-Atom.
2. Erst in zweiter Linie ist die Stellung des abzuspaltenen Wasserstoff-Atoms ausschlaggebend. Mit nach der ersten Regel gleichgestellten Chlor-Atomen spaltet ein tert. Wasserstoff-Atom schneller ab als ein sekundäres, dieses wiederum schneller als ein primäres.
3. Bei der Abspaltung von Chlor-Atomen und Wasserstoff-Atomen, die nach den ersten beiden Regeln gleichgestellt sind, hat eine Kettenverlängerung des Paraffins eine Reaktionsbeschleunigung zur Folge.
4. Wenn zwei stereoisomere Verbindungen durch Abspaltung der gleichen Atome entstehen können, wird diejenige Verbindung bevorzugt gebildet, deren Übergangszustand die geringste sterische Behinderung aufweist.

Diese Regeln lassen sich bisher nur teilweise theoretisch deuten.

[VB 473]

Rundschau

Phosphinoxyd PH_3O erhielten *E. Wiberg* und *G. Müller-Schiedmayer* als Borin-Addukt $\text{H}_3\text{P}-\text{O}-\text{BH}_3$ (I) durch Reduktion von POCl_3 mit LiBH_4 bei -115°C . I fällt aus ätherischer Lösung als weißer Niederschlag aus; beim Erwärmen auf -90°C geht es unter Entwicklung von 1 Mol H_2 und Bildung von H_2POBH_3 in Lösung, das beim Abdampfen des Äthers als zähe, polymere Masse hinterbleibt. Vermeidet man die Adduktbildung, indem man POBr_3 mit LiH hydriert, so zerfällt intermediär gebildetes PH_3O sofort quantitativ unter H_2O -Abspaltung zu polymerem $(\text{PH})_x$. Bei der Hydrierung von POCl_3 mit LiAlH_4 bei -115°C entsteht hauptsächlich PH_3 neben wenig $(\text{PH})_x$. (Z. anorg. allg. Chem. 308, 352 [1961]). — Ko. (Rd 740)

Die Reduktion von Uranoxyden durch Magnesium in flüssigen Metallen wurde von *A. Schneider*, *R. K. Steuneberg* und *L. Burris jr.* untersucht. Es wurde bei 670 – 900°C unter Schutzgas in flüssigen Magnesium-Cadmium- und Magnesium-Zink-Legierungen gearbeitet. Während der Reaktion muß gut gerührt werden. Ständig wurden pro Liter Schmelze etwa 150 g Uran gewonnen. Das entstehende Magnesiumoxyd wird mit einer Mischung von geschmolzenen Alkali- und Erdalkalichloriden extrahiert; das Uran fällt als Pulver oder Schwamm an. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 16 L 46). — Ost. (Rd 691)

Über Versuche zur Uran-Gewinnung aus Grubenwässern mit Ionenaustauschern berichtet *H. Ziehr*. Wasser aus einer Uranerzführenden Flußspat-Grube bei Wölsendorf, das stellenweise bis zu 20 mg U/l enthält, wurde mit H_2SO_4 auf $\text{pH} = 2,7$ angesäuert und auf eine Anionenaustauscher-Kolonne (Dowex-1, Nitrat-Form) gegeben. Das quantitativ absorbierte Uran wurde mit Wasser eluiert, mit NH_3 gefällt und zu U_3O_8 verglüht. Zur Voranreicherung kann man das mit Soda versetzte Grubenwasser über zerkleinerten, uran-haltigen Flußspat leiten, wobei man Gehalte von 50 bis 60 mg U/l erreicht. Das Verfahren scheint zur Uran-Gewinnung aus armen Uran-Vorkommen geeignet zu sein. (Atomkernenergie 6, 162 [1961]). — Ko. (Rd 741)

Niobdihydrid, NbH_2 , erhielten *G. Brauer* und *Horst Müller* durch kathodische Hydrierung ausgeheizter Niob-Bleche. Als Elektrolyt diente 6 n H_2SO_4 , als Anode Borcarbid (Platin ist nicht geeignet), als Kathodenhalterung Gold-Draht. Die Elektrolyse dauerte bei 3 V und 100 mA für Bleche von 1 cm^2 Querschnitt und 0,1 mm Dicke 2 bis 4 Tage. Die Phasenbreite von NbH_2 erstreckt sich von NbH_2 bis über $\text{NbH}_{2,07}$ hinaus. Zwischen dem Monohydrid und NbH_2 (genau zwischen $\text{NbH}_{0,94}$ und $\text{NbH}_{1,09}$) befindet sich ein Zweiphasengebiet. NbH_2 kristallisiert mit kubisch-flächenzentrierter Anordnung der Nb-Atome; die Gitterkonstante beträgt $4,563 \pm 0,001\text{ \AA}$ und ist über den Homogenitätsbereich konstant. NbH_2 zerfällt im Vakuum leicht in Wasserstoff und NbH; auch an der Luft tritt Zerfall ein, doch wird er durch Bildung einer oberflächlichen Oxydschicht häufig inhibiert. (J. inorg. nucl. Chem. 17, 102 [1961]). — Ko. (Rd 744)

Die Reduktion von Perchlorat verläuft mit den meisten in Frage kommenden Reduktionsmitteln recht langsam. *G. A. Rechnitz* und *H. A. Laitinen* haben nach Katalysatoren für die Reduktion von ClO_4^- zu Cl^- gesucht und fanden, daß die Elemente der Chromgruppe am geeignetesten sein dürften. Besonders wirkungsvoll erwies sich ein Zusatz von Molybdat. Die katalytische Wirkung des Molybdäns ist wahrscheinlich auf den Wertigkeitswechsel Mo(VI)–Mo(V) zurückzuführen. Man reduziert in stark saurer Lösung bei erhöhter Temperatur. Als Reduktionsmittel sind Zink- oder Cadmium-Amalgam geeignet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Reduktionspotential und der Konzentration des Amalgams unabhängig. Das Ende der Reaktion wird durch die Bildung der roten Ionen des Mo(III) angezeigt. Um die ursprünglich vorhandene Menge an ClO_4^- zu ermitteln, bestimmt man die Menge des entstandenen Cl^- . (139. Meeting Amer. chem. Soc. März 1961, 1 B, 3). — Bd. (Rd 734)

Die Dissoziation von N_2O_4 durch Ultraschall-Absorption untersuchte *M. Cher* zwischen 78 und 395 kHz. Zu der Gleichgewichtsmischung aus NO_2 und N_2O_4 wurde als Inertgas N_2 , Ar oder CO_2 gegeben. Die Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten