

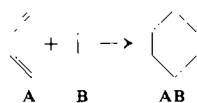
L. M. Dorfman und R. E. Bühler, Argonne (USA)

Lösungen aromatischer Verbindungen wurden mit Hilfe eines Linearbeschleunigers (15 MeV-Elektronen, gepulst; Pulsdauer 1,5  $\mu$ sec) bestrahlt, die Absorptionsspektren und Abklingkurven der auftretenden Zwischenverbindungen mit Hilfe der Blitzabsorptionsspektroskopie gemessen. Bei Bestrahlung von Benzol in Wasser unter Luftausschluß trat das Spektrum des Phenyl-Radikals ( $\lambda_{\max} = 3120 \text{ \AA}$ ) auf. Die kinetische Analyse ergab ein Verschwinden des Phenyl-Radikals in einer bimolekularen Reaktion ( $k_1 = 1,5 \cdot 10^5 \epsilon / \text{Mol} \cdot \text{sec}$ ;  $\epsilon =$  Extinktionskoeffizient des Phenyl-Radikals). Als Reaktionsprodukt wurde Diphenyl ( $G = 0,4$ ) isoliert. Bestrahlte man das gleiche System unter Luft, so trat neben dem Spektrum des Phenyl-Radikals, dessen Lebensdauer nun wesentlich kürzer war, auch dasjenige des OH-Radikals auf. Ferner fand man die Bildung eines zweiten Zwischenproduktes,  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OO}\cdot$ ,  $k_2 = 5 \cdot 10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$ , dessen Lebensdauer wesentlich größer als die des Phenylradikals ist. Über die Weiterreaktion des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}\cdot$ -Radikals, die schließlich zu Phenol ( $G = 1,8$ ) führt, ist bisher nichts bekannt.

### Photochemische Dien-Synthesen

G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr

Photochemische Dien-Synthesen nach:



umfassen folgende Typen:

1. Sensibilisierte und unsensibilisierte Additionen von  $\text{O}_2$  an Diene, Acene, Furane usw.
2. Photoadditionen von o-Chinonen (A) an B = Äthylene oder  $\text{SO}_2$ , wobei nur die von A absorbierten Quanten zu AB führen.
3. Photoaktivierung spezieller Diene (A) zur Bildung von Diels-Alder-Addukten mit Maleinsäureanhydrid (A = Anthracen).
4. Photoaktivierung spezieller dienophiler Komponenten (B) zur Addition an A. Diese bei Durochinon, substituierten cyclischen Maleinsäure-Derivaten sowie Acetylen-Derivaten aufgefundene photochemische Bildung von Diels-Alder-Addukten erwies sich der Sensibilisierung durch Benzophenon usw. zugänglich.

Die durch Benzophenon photosensibilisierten Additionen von Maleinsäureanhydrid und ähnlich reagierenden ungesättigten Verbindungen sind mannigfaltig variabel, indem durch Dimerisation oder gemischte Addition substituierte Cyclobutane oder mit Dienen auch Addukte vom Diels-Alder-Typ gebildet werden.

Dimethyl-maleinsäureanhydrid bildet unter trans-Addition Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure-bisanhydrid oder liefert mit Furan zwei Addukte. Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen bilden mit photoaktiviertem Maleinsäureanhydrid die gleichen Diels-Alder-Addukte wie thermisch. Acetylendicarbonsäureester ließ sich ebenfalls photochemisch an Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, Benzol, Furan-Derivate usw. addieren. Naphthalin und photoaktiviertes Maleinsäureanhydrid bildeten neben dem 1,4-Diels-Alder-Addukt ein Cyclobutan-Derivat.

Die Mechanismen sämtlicher photochemischer Dien-Synthesen gehören zum rein biradikalischen Typus. Die biradikalischen Reaktionssequenzen werden zumindest bei den photosensibilisierten Additionen nach dem Prinzip der Mehrzentren-Termination abgeschlossen. Aus den hier nötigen cyclischen Anordnungen der reagierenden Zentren folgen typische chemische und sterische Selektionsmerkmale.

### Kristallstrukturen von $\text{NH}_4\text{Cu}_x\text{S}_y$ -Verbindungen

G. Gattow, Göttingen

Durch Einwirkung einer  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung auf feingranuliertes Kupfer entstehen nach 2 bis 3 Monaten schwarze, metallisch glänzende Nadeln von  $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$  mit tetragonaler Symmetrie, die sich nach einiger Zeit in kubisches  $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$  zersetzen. Die Kristallstruktur wurde durch Patterson-, Fourier- und  $(F_o - F_c)$ -Synthesen bestimmt. Im  $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$  sind neben den Resten eines aufgeweiteten Kupfergitters und eines deformierten  $\text{NH}_4\text{SH}$ -Gitters noch statistisch verteilte Cu-Atome vorhanden. Dieser neue Strukturtyp stellt ein Übergangsglied zwischen intermetallischen Phasen einerseits und salzartigen bzw. kovalenten Verbindungen andererseits dar.

Als Reaktionsprodukt einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit einer Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  bildet sich bei  $0^\circ\text{C}$  rotes, instabiles  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$  mit nadelförmigem Habitus, das sich nach einiger Zeit in  $\text{Cu}_2\text{S}_7$  zersetzt. Isostrukturelle Verbindungen sind  $\text{MeCuS}_4$  mit  $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{und Cs}$ . Die Struktur des rhombischen  $\text{NH}_4\text{CuS}_4$  konnte durch Minimum-Funktionen gelöst werden und zeigt das Vorliegen von  $\text{S}_4^{2-}$ -Ketten, die das Kupfer chelatartig umgeben; dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit IR- und UV-Untersuchungen.

### Einfluß von Temperatur und Druck auf die Kristallstruktur Seltener Erd-Verbindungen des Typs $\text{ABO}_4$

V. Stubican und R. Roy, University Park, Pa. (USA)

Verbindungen des Typs  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$  ( $\text{A}^{\text{III}} =$  Seltene Erde,  $\text{B}^{\text{V}} = \text{Ta}, \text{V}, \text{Sb}, \text{As}$ ) wurden bei Temperaturen bis  $1700^\circ\text{C}$  und Drucken bis  $10^5 \text{ atm}$  untersucht. Bei allen Tantalaten wurde neben der monoklinen Modifikation eine tetragonale Hochtemperaturform gefunden, die isotyp mit Fergusonit ( $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ ;  $c/a = 1,46$ ) ist. Die Umwandlungstemperaturen (z.B.  $1000^\circ\text{C}$  für  $\text{HoTaO}_4$ ) wurden röntgenographisch bestimmt. Alle Antimonate  $\text{A}^{\text{III}}\text{SbO}_4$  zeigen die gleiche tetragonale Struktur. Bis zu  $p = 60000 \text{ atm}$  wurden keine weiteren Formen beobachtet. Die meisten Verbindungen  $\text{A}^{\text{III}}\text{AsO}_4$  und  $\text{A}^{\text{III}}\text{VO}_4$  kristallisieren wie Xenotim ( $\text{YPO}_4$ ;  $c/a = 0,87$ ) tetragonal. Unter Druck ( $20000\text{--}70000 \text{ atm}$ ) tritt dagegen der Scheelit-Typ ( $\text{CaWO}_4$ ;  $c/a = 2,16$ ; tetragonal) auf. In der Reihe La–Ce weist der bei  $500^\circ\text{C}$  zur Umwandlung notwendige Druck ein deutliches Minimum bei der Tb-, Dy- und Ho-Verbindung auf.

### Diffusion in Glas

R. H. Doremus, Schenectady (USA)

Diffusionsvorgänge in nicht kristallinen Silicaten sind von erheblicher praktischer Bedeutung für die elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsfestigkeit, Durchlässigkeit von Gasen, Entglasungsgeschwindigkeit, Entgasung von Glasschmelzen u. a. Folgende Untersuchungsmethoden kommen in Betracht: Messung von Gasdurchlässigkeiten (aus denen sowohl Diffusionskoeffizienten als auch Löslichkeiten über einen großen Temperaturbereich bestimmt werden können), Bestimmung des Konzentrationsprofils (z.B. bei Verwendung radioaktiver Tracer mit Hilfe einer „Schichtentechnik“), Isotopenaustausch mit Sauerstoff, die „Kapillarmethode“ für Glasschmelzen usw.

Vortr. unterschied drei Arten von Transportvorgängen:

- (a) molekulare Diffusion: He, Ne, Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Au(?); Aktivierungsenergien 5 bis  $50 \text{ kcal/Mol}$ . Die Isotopeneffekte entsprechen etwa der Wurzel aus dem umgekehrten Verhältnis der Massen:  $^3\text{He}$  diffundiert in Kieselglas bei  $525^\circ\text{C}$  1,12mal schneller als  $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$  zwischen  $440$  und  $980^\circ\text{C}$  1,06mal schneller als  $^{22}\text{Ne}$ .

(b) ionische Diffusion: Ag, Li, Na, K, Ca, Au (?). Der ionische Charakter dieser Transportvorgänge ergibt sich aus der elektrischen Leitfähigkeit, wobei die Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 20 kcal/Mol liegen. Mit steigendem Alkaligehalt nimmt  $D$  zu, da durch den Alkalizusatz Si-O-Bindungen gelöst werden und die Struktur „offener“ wird. Es wird angenommen, daß nicht-brückenbildende Sauerstoff-Ionen von mehreren gleichwertigen Gitterplätzen für einwertige Kationen umgeben sind. Eine Art Frenkel-Fehlordnung kommt dadurch zustande, daß ein Sauerstoff-Ion mit zwei Kationen assoziiert ist, die Kationenplätze des anderen dagegen unbesetzt sind. Diffusion erfolgt durch Beweglichkeit des „Zwischengitter-Kations“.

(c) Diffusion von kovalent im Netzwerk gebundenen Bestandteilen: Si, O, H<sub>2</sub>O, S (?).

Vortr. hat besonders die Diffusion von Au in einem photoempfindlichen Glas untersucht:  $D = 3,1 \cdot 10^3 \exp(-56,4/RT)$  (bei 400–530 °C). Aus Messungen der Kontraktion von Sauerstoff-Blasen in geschmolzenen Gläsern wurden Diffusionskoeffizienten für den molekularen Transport von Sauerstoff ermittelt.

## Überlagerung von Phasengrenzreaktion und Diffusion bei Austauschversuchen zwischen Sauerstoff und Oxyden

R. Haul, D. Just und G. Dümbsen, Bonn

Sauerstoff, der mit etwa 3 % <sup>18</sup>O markiert ist, und Kristalle eines Oxyds natürlicher Isotopenzusammensetzung wurden erhitzt und die zeitliche Abnahme des <sup>18</sup>O-Gehaltes im Gas massenspektrometrisch gemessen. Da die Einstellung des Isotopengleichgewichtes an der Kristalloberfläche nicht beliebig rasch erfolgt, wurde eine mathematische Lösung angegeben, die sowohl die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten der Phasengrenzreaktion als auch von Diffusionskoeffizienten im Festkörper ermöglicht [1].

Die Methode wurde auf den Sauerstoff-Isotopenaustausch mit TiO<sub>2</sub> (synth. Einkristalle, Linde Corp.) und mit SiO<sub>2</sub> (Fäden aus Kieselglas 99,999 %) angewendet. Beim Rutil ergab sich:  $D = 1,6 \exp(-74 \pm 2/RT)$  zwischen 700 und 1050 °C. Der Diffusionskoeffizient war unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck (8·10<sup>-2</sup> bis 700 Torr). Unter Berücksichtigung der Fehlordnungsgleichgewichte wird dies auf das Vorhandensein von Fremdionen zurückgeführt, insbesondere Al<sup>3+</sup>. Für die Konstante der Phasengrenzreaktion wurde folgende Temperatur- und Druckabhängigkeit gefunden:  $K = 34 \exp(-53 \pm 3/RT)$ ;  $K \propto p_{O_2}^{-1/n}$  mit  $n = 4 \pm 1$ . Ein unmittelbarer Nachweis, daß die Phasengrenzreaktion mit geschwindigkeitsbestimmend ist, ergab sich aus Versuchen, bei denen die Einstellung des Isotopengleichgewichtes in Mischungen aus markiertem CO<sub>2</sub> und natürlichem O<sub>2</sub> in Gegenwart von TiO<sub>2</sub>-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die Messungen an Kieselglas können nicht ohne weiteres mathematisch ausgewertet werden, da offenbar ein Teil der „Poren“ für molekularen Sauerstoff zugänglich ist und nicht nur „Gitterdiffusion“ vorliegt. In dem hier untersuchten reinen Kieselglas erfolgt die Sauerstoff-Diffusion erheblich langsamer als z.B. in Al-, Ca- oder Na-, Ca-Silicatglas [2].

## Bildungsenthalpien von Fehlstellen in festem Argon und Krypton

H. Chihara und J. A. Morrison, Ottawa (Kanada)

Während es eine Fülle von theoretischen und experimentellen Untersuchungen über Fehlorderungserscheinungen in Metallen oder Ionenkristallen gibt, liegen bisher kaum Angaben über Molekül-Kristalle vor. Da die Erzeugung thermischer Fehlstellen in einem Festkörper zu einem zusätzlichen Bei-

trag zur spezifischen Wärme führen kann, lassen sich durch deren genaue Messung bis in die unmittelbare Nähe des Schmelzpunktes ( $T_m$ ) Aufschlüsse über die Konzentration und Bildungsenergie von Leerstellen erhalten.

Bei festem Argon und Krypton steigt die Wärmekapazität in dem Bereich  $0,6 \leq T/T_m \leq 1$  stark mit der Temperatur an. Hieraus ergibt sich die Konzentration der Leerstellen  $n_s/N = A \exp(-H_s/RT)$  mit  $A = 30 \pm 20$  und der Bildungsenthalpie  $H_s = 1280 \pm 130$  bzw.  $1770 \pm 200$  cal/Mol für Argon bzw. Krypton.

Unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten für Argon folgt hieraus, daß der Platzbedarf für eine Leerstelle nur etwa 23 % desjenigen eines Gitteratoms beträgt. Dies bedeutet, daß die Relaxation umgebender Atome in eine Leerstelle erheblich größer ist als theoretisch abgeschätzt wurde.

## Fehlstellen und chemische Reaktivität

F. C. Tompkins, London

Versetzungen, Korngrenzen, punktförmige Fehlstellen und deren Aggregate spielen für die Keimbildung bei chemischen Reaktionen eine entscheidende Rolle. Dies wurde an Hand von Anlaufreaktionen von Metallen und an Zersetzungs-vorgängen von Festkörpern erörtert. Besonders wurde die Photolyse von AgBr und die Zersetzung von Aziden behandelt. Während im ersteren Fall Versetzungen Ausgangspunkt für die Keimbildung sind, erfolgt diese bei Aziden an Anionen-Leerstellen. Weitere Aufschlüsse über den Mechanismus ergeben sich aus spektralphotometrischen Untersuchungen der Farbzentren.

Die Zersetzung von Permanganaten erfolgt in grundsätzlich anderer Weise. In der Induktionsperiode bildet sich an der Oberfläche eine stark ungeordnete, zweidimensionale Reaktionsschicht, die den Austritt von Versetzungen verhindert. Dadurch entstehen in Oberflächennähe so starke, durch Röntgenuntersuchungen nachweisbare, Spannungen, daß sich Risse bilden, die sich ins Kristallinnere fortsetzen und einen starken Anstieg der Zersetzungsgeschwindigkeit bewirken. UV-Bestrahlung und Elektronenbeschuß sind ohne Einfluß (keine Elektronenübergänge), dagegen verkürzt Neutronenbestrahlung die Induktionsperiode erheblich (Erzeugung von Spannungszuständen).

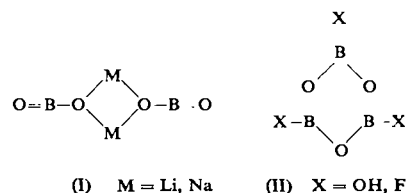
Beim NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> ist unterhalb 350 °C Elektronenübergang maßgebend, oberhalb ist der Übergang von Protonen vom NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zum ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> geschwindigkeitsbestimmend. Die Tieftemperaturreaktion ist auf etwa 600 Å dicke Schichten entlang der Korngrenzen beschränkt, so daß die Zersetzung nur bis zu etwa 30 % eintritt.

## 3. Hochtemperaturchemie

### Verdampfung von Lithium- und Natriummetaborat

A. Büchler und J. B. Berkowitz-Mattuck, Cambridge, Mass. (USA)

Die Verdampfung von MeBO<sub>2</sub> (Me = Li, Na) wurde durch Kombination von Massenspektrometer und Knudsen-Zelle bei Temperaturen von 750–920 °C für LiBO<sub>2</sub> und 620–830 °C für NaBO<sub>2</sub> untersucht. Folgende Ionen konnten nachgewiesen werden: Me<sup>+</sup>, MeBO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Me<sub>2</sub>BO<sub>2</sub><sup>+</sup> und Me<sub>3</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Aus den Meßergebnissen kann gefolgert werden, daß im Gaszustand nur monomere und dimere (I) Spezies vorkommen; B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Ringe treten nicht auf. Im Gegensatz zu den Metabo-



[1] R. Haul, G. Dümbsen u. D. Just, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.), im Druck.

[2] Vgl. W. D. Kingery u. J. A. Lecron, Physic Chem. Glasses 1, 87 (1960).