

Puls-Radiolyse wäßriger Benzol-Lösungen

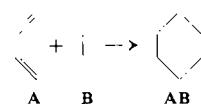
L. M. Dorfman und R. E. Bühler, Argonne (USA)

Lösungen aromatischer Verbindungen wurden mit Hilfe eines Linearbeschleunigers (15 MeV-Elektronen, gepulst; Pulsdauer 1,5 μ 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 ($\lambda_{\text{max}} = 3120 \text{ Å}$) auf. Die kinetische Analyse ergab ein Verschwinden des Phenyl-Radikals in einer bimolekularen Reaktion ($k_1 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}/\text{Mol} \cdot \text{sec}$; $\epsilon = \text{Extinktionskoeffizient des Phenyl-Radikals}$). 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, $C_6H_5 \cdot + O_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot - OO \cdot$, $k_2 = 5 \cdot 10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$, dessen Lebensdauer wesentlich größer als die des Phenyl-Radikals ist. Über die Weiterreaktion des C_6H_5OO -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 O_2 an Diene, Acene, Furane usw.
2. Photoadditionen von o-Chinonen (A) an B = Äthylene oder 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 dienphiler 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.

2. Fester Zustand

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 $(F_0 - F_c)$ -Synthesen bestimmt. Im $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ sind neben den Resten eines aufgeweiteten Kupfergitters und eines deformierten NH_4SH -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 CuSO_4 -Lösung mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ bildet sich bei 0°C rotes, instabiles NH_4CuS_4 mit nadelförmigem Habitus, das sich nach einiger Zeit in Cu_2S_7 zersetzt. Isostrukturelle Verbindungen sind MeCuS_4 mit $\text{Me} = \text{NH}_4$, K, Rb, und Cs. Die Struktur des rhombischen NH_4CuS_4 konnte durch Minimum-Funktionen gelöst werden und zeigt das Vorliegen von 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 ABO_4

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

Verbindungen des Typs $\text{A}^{\text{III}}\text{BVO}_4$ ($\text{A}^{\text{III}} = \text{Seltene Erde, B}^{\text{V}} = \text{Ta, V, Sb, As}$) wurden bei Temperaturen bis 1700°C und Drucken bis 10^5 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°C für 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 Xenotit (YPO_4 ; $c/a = 0,87$) tetragonal. Unter Druck (20000–70000 atm) tritt dagegen der Scheelite-Typ (CaWO_4 ; $c/a = 2,16$; tetragonal) auf. In der Reihe La–Cp weist der bei 500°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 Gasdurchlässigkeit (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: $\text{He, Ne, Ar, H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{Au(?)}$; Aktivierungsenergien 5 bis 50 kcal/Mol. Die Isotopeneffekte entsprechen etwa der Wurzel aus dem umgekehrten Verhältnis der Massen: ${}^3\text{He}$ diffundiert in Kieselglas bei 525°C 1,12 mal schneller als ${}^4\text{He}$, ${}^{20}\text{Ne}$ zwischen 440 und 980°C 1,06 mal 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 Alkali-zusatz 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, H₂O, 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. Dümbgen, Bonn

Sauerstoff, der mit etwa 3 % ¹⁸O markiert ist, und Kristalle eines Oxyds natürlicher Isotopenzusammensetzung wurden erhitzt und die zeitliche Abnahme des ¹⁸O-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 TiO₂ (synth. Einkristalle, Linde Corp.) und mit SiO₂ (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 (8·10⁻² bis 700 Torr). Unter Berücksichtigung der Fehlordinngsgleichgewichte wird dies auf das Vorhandensein von Fremdionen zurückgeführt, insbesondere Al³⁺. Für die Konstante der Phasengrenzreaktion wurde folgende Temperatur- und Druckabhängigkeit gefunden: $K = 34 \exp(-53 \pm 3/RT)$; $K \sim p_{O_2}^{-1/n}$ 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 CO₂ und natürlichem O₂ in Gegenwart von TiO₂-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-Silikatglas [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 Fehlordinngerscheinungen 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-

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

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

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 $n_0/N = A \exp(-H_0/RT)$ mit $A = 30 \pm 20$ und der Bildungsenthalpie $H_0 = 1280 \pm 130$ bzw. 1770 ± 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

Versetzung, 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 Zersetzungsvorgängen von Festkörpern erörtert. Besonders wurde die Photolyse von AgBr und die Zersetzung von Aziden behandelt. Während im ersten 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 Elektronenbeschluß sind ohne Einfluß (keine Elektronenübergänge), dagegen verkürzt Neutronenbestrahlung die Induktionsperiode erheblich (Erzeugung von Spannungszuständen).

Beim NH₄ClO₄ ist unterhalb 350 °C Elektronenübergang maßgebend, oberhalb ist der Übergang von Protonen vom NH₄⁺ zum ClO₄⁻ 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 MeBO₂ (Me = Li, Na) wurde durch Kombination von Massenspektrometer und Knudsen-Zelle bei Temperaturen von 750–920 °C für LiBO₂ und 620–830 °C für NaBO₂ untersucht. Folgende Ionen konnten nachgewiesen werden: Me⁺, MeBO₂⁺, Me₂BO₂⁺ und Me₃(BO₂)⁺. Aus den Meßergebnissen kann gefolgt werden, daß im Gaszustand nur monomere und dimere (I) Spezies vorkommen; B₃O₃-Ringe treten nicht auf. Im Gegensatz zu den Metabo-

