

(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, 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. Dümbsen, 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 Fehlordnungsgleichgewichte wird dies auf das Vorhandensein von Fremdionen zurückgeführt, insbesondere Al³⁺. Für die Konstante der Phasengrenzreaktion wurde folgende Temperatur- und Druckabhängigkeit gefunden: $K = 34 \exp(-53 \pm 3/RT)$; $K \propto p_{O_2}^{-1/n}$ 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 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-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 ± 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).

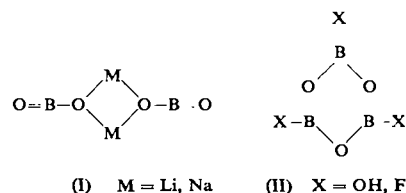
Beim NH₄ClO₄ ist unterhalb 350 °C Elektronenübergang maßgebend, oberhalb ist der Übergang von Protonen vom NH₄⁺ zum ClO₄⁻ geschwindigkeitsbestimmend. Die Tieftemperaturreaktion ist auf etwa 600 Å dicke Schichten entlang der Korngrenzen beschränkt, so daß die Zersetzung nur bis zu etwa 30 % eintritt.

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)₂⁺. Aus den Meßergebnissen kann gefolgert werden, daß im Gaszustand nur monomere und dimere (I) Spezies vorkommen; B₃O₃-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).

raten konnte bei Untersuchungen über die Verdampfung von HBO_2 und BOF die Existenz von monomeren und trimeren (II) Spezies bewiesen werden; bei diesen Verbindungen existieren B_3O_3 -Ringe im Gaszustand.

Selenide und Telluride des Nb, Ta, Mo und W vom Typ AB_2

L. H. Brixner, Wilmington, Del. (USA)

Aus den polykristallinen Seleniden und Telluriden lassen sich durch Transportreaktionen (Temperaturgradient $900/700^\circ\text{C}$) in evakuierten Quarzgefäßen (10^{-5} mm Hg) in Gegenwart von Brom oder Jod Einkristalle herstellen. Mit Hilfe einer Precessions-Kamera wurden die Gitterdimensionen und die Raumgruppen bestimmt:

NbSe ₂	$a = 3,439 \text{ \AA}$	$c = 25,188 \text{ \AA}$	$\left. \begin{array}{l} \text{P } 6_3/\text{mmc} - \text{D}_{6h}^4 \\ \text{R } \bar{3}\text{m} - \text{D}_{3d}^5 \end{array} \right\}$
TaSe ₂	$a = 3,431 \text{ \AA}$	$c = 12,737 \text{ \AA}$	
MoSe ₂	$a = 3,288 \text{ \AA}$	$c = 12,900 \text{ \AA}$	
WSe ₂	$a = 3,280 \text{ \AA}$	$c = 12,950 \text{ \AA}$	
NbTe ₂	$a = 10,904 \text{ \AA}$	$c = 19,888 \text{ \AA}$	$\left. \begin{array}{l} \text{R } \bar{3}\text{m} - \text{D}_{3d}^5 \\ \text{P } 6_3/\text{mmc} - \text{D}_{6h}^4 \end{array} \right\}$
TaTe ₂	$a = 10,904 \text{ \AA}$	$c = 20,075 \text{ \AA}$	
MoTe ₂	$a = 3,517 \text{ \AA}$	$c = 13,949 \text{ \AA}$	

WTe_2 kristallisiert rhombisch ($\text{P } \text{mmn} - \text{D}_{2h}^{12}$) mit $a = 14,028 \text{ \AA}$, $b = 3,495 \text{ \AA}$, $c = 6,270 \text{ \AA}$. TaSe_2 ist dimorph; die zweite Modifikation besitzt die Gitterkonstanten $a = 3,428 \text{ \AA}$ und $c = 19,100 \text{ \AA}$ ($\text{R } \bar{3}\text{m} - \text{D}_{3d}^5$).

Beweis für die Existenz von Si_2O_3

V. V. Dadape und J. L. Margrave, Madison, N.J. (USA)

Festes Si_2O_3 entsteht durch Erhitzen von Mischungen aus $\text{Si} + \text{SiO}_2$ variabler Zusammensetzung im Vakuum ($p < 0,5$ mm Hg) bei 2200°C und schnelles Abschrecken der Reaktionsprodukte. Das gelbbraune Kondensat besitzt die Zusammensetzung Si_2O_3 , wie durch Bestimmung der Sauerstoff-Aufnahme bei 900°C bewiesen werden konnte. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde nachträglich bei 800°C und 70000 atm getempert. Das Röntgenogramm läßt sich kubisch indizieren; die Gitterkonstante des Si_2O_3 wurde zu $a = 5,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$ bestimmt. Das Infrarotspektrum weist folgende Absorptionen auf: 1625 cm^{-1} (vw), 1370 (vw), 1061 (vs, sehr breit), 872 (w). Festes Si_2O_3 entsteht außerdem aus Mischungen von $\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si} + \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Al} + \text{SiO}_2$ und $\text{B} + \text{SiO}_2$; die Debyeogramme zeigen neben dem Interferenzmuster des kubischen Si_2O_3 weitere Linien, die den festen Suboxyden des Al und B entsprechen.

Dampfdrucke von Wolframoxiden

P. E. Blackburn, Pittsburgh, Pa. (USA)

Dampfdrucke von WO_3 wurden nach der Langmuir- und nach der Effusions-Methode bestimmt. Im Gaszustand treten vorwiegend W_3O_9 -Moleküle auf. Die Verdampfungswärme ergab sich für den Temperaturbereich von 1035 bis 1500°K zu $123,6 \pm 5,0 \text{ kcal/Mol } \text{W}_3\text{O}_9$, die Sublimationsentropie zu $65,5 \pm 1,0 \text{ cl/Mol } \text{W}_3\text{O}_9$. Dampfdruckmessungen über W_2O_5 , W_2O_6 und WO_2 als Bodenkörper zeigten, daß die Verbindungen disproportionieren, wobei im Gaszustand $(\text{WO}_3)_n$ -Moleküle (vorwiegend W_3O_9) vorhanden sind.

Einfluß von verschiedenen Zusätzen auf die Synthese von Siliciumnitrid und seiner polymorphen Modifikationen

H. Suzuki und T. Yamauchi, Tokio (Japan)

Elementares Silicium reagiert mit Stickstoff bei $1200 - 1400^\circ\text{C}$ nur sehr langsam; oberhalb 1300°C entstehen sehr dünne Whiskers von weißem Siliciumnitrid. Silicium wurde in Gegenwart (ca. $2 - 4\%$) von 16 verschiedenen Fluoriden und

von zahlreichen Oxyden (auch Chloride, Sulfate, Carbonate, Phosphate u.a.) zwischen 1260 und 1430°C mit Stickstoff behandelt. Die Versuche ergaben, daß z.B. CuF_2 , MnF_2 , PbF_2 die Bildung von $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ stark begünstigten (bis $>95\%$ α -Modifikation), während Zusätze von AlF_3 die β -Modifikation des Si_3N_4 liefern. In Gegenwart von z.B. LiF , NaF , CaF_2 entsteht ein Reaktionsprodukt, das ein eigenes Röntgeninterferenzmuster aufweist. Da die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht gesichert werden konnte, wird sie als γ -Siliciumnitrid bezeichnet.

Sichtbare Absorptionsspektren der Lösungen von metallischem Wismut in geschmolzenen Wismuttrihalogeniden

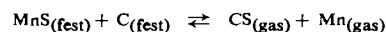
C. R. Boston und G. P. Smith, Oak Ridge, Tenn. (USA)

Absorptionsspektren von $0,001$ bis $0,5$ molaren Lösungen von metallischem Wismut in geschmolzenem BiCl_3 wurden bei 260°C , 350°C und 433°C im Bereich von 450 bis $750 \mu\mu$ aufgenommen. Unter der Annahme, daß Bi^+ die chromophore Komponente ist, wurde für die Gleichgewichtskonstante $K = [(\text{Bi}_3)^{3-}]/[\text{Bi}^+]^3$ erhalten 85 ± 18 (bei 260°C), $15 \pm 2,4$ (350°C) und $5 \pm 2,4$ (433°C).

Bildungsenthalpie von Kohlenmonosulfid

H. Wiedemeier und Harald Schäfer, Münster/Westf.

Die Bildungsenthalpie von CS wurde zu $\Delta H(\text{CS}, 298) = 58 \pm 3 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt. Hierzu wurde vor allem die Reaktion



bei 1400°C untersucht (Knudsen-Methode, Effusionszelle aus Graphit). Die Ungenauigkeit der Bildungsenthalpie ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß die in die Rechnung eingehende Differenz $\Delta H(\text{Mn}(\text{gas}), 298) - \Delta H(\text{MnS}(\text{fest}), 298)$ noch nicht ausreichend genau bekannt ist. (Die Verflüchtigung von MnS bei 1400°C wurde gesondert nach der gleichen Methode, jedoch unter Verwendung von Molybdän-Tiegeln, untersucht.)

Hochtemperaturchemie der Chloride der Palladium-Gruppe

W. E. Bell, U. Merten, K. Tagami und M. C. Garrison, San Diego (USA)

Die Systeme Ru/Cl_2 , Rh/Cl_2 und Pd/Cl_2 wurden im Bereich $T = 500$ bis 1500°C , $p_{\text{Cl}_2} = 0,1$ bis $1,0$ atm untersucht. Die folgenden Angaben beziehen sich auf $p_{\text{Cl}_2} = 1,0$ atm: Im System Ru/Cl_2 ist $\text{RuCl}_3(\text{fest})$ bis 853°C Bodenkörper, oberhalb dieser Temperatur $\text{Ru}(\text{fest})$. Im Gas ist bei tieferen Temperaturen überwiegend $\text{RuCl}_4(\text{gas})$ vorhanden. Oberhalb 853°C nimmt p_{RuCl_4} stark ab, und bei 900°C ist im wesentlichen nur noch $\text{RuCl}_3(\text{gas})$ vorhanden ($p_{\text{RuCl}_3} = 0,16$ atm bei 1500°C). Auch im System Rh/Cl_2 ist das Trichlorid $\text{RhCl}_3(\text{fest})$ Bodenkörper, oberhalb 984°C $\text{Rh}(\text{fest})$. Im Gas ist bis 1500°C praktisch nur $\text{RhCl}_3(\text{gas})$ vorhanden.

PdCl_2 , das einzige stabile feste Chlorid des Pd, schmilzt bei 680°C . Die Löslichkeit von Pd-Metall in PdCl_2 -Schmelze ist bei 680°C gering, steigt aber stark mit der Temperatur an. Bei 980°C hat die mit $\text{Pd}(\text{fest})$ im Gleichgewicht stehende Schmelze die Zusammensetzung $\text{Pd}_{1,26}\text{Cl}_2$; oberhalb dieser Temperatur findet Zerfall zu $\text{Pd}(\text{fest}) + \text{Cl}_2(\text{gas})$ statt. Im Gas ist neben PdCl_2 auch $\text{Pd}_5\text{Cl}_{10}$ vorhanden; die Anwesenheit anderer Moleküle wie Pd_4Cl_8 und $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ ist nicht auszuschließen. Oberhalb 980°C nimmt der $\text{Pd}_5\text{Cl}_{10}$ -Gehalt im Gas schnell ab, der PdCl_2 -Gehalt zu ($p_{\text{PdCl}_2} = 0,1$ atm bei 1506°C).