

(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,  $H_2O$ , S (?).

Vortr. hat besonders die Diffusion von Au in einem photoempfindlichen Glas untersucht:  $D = 3,1 \cdot 10^3 \exp(-56,4/RT)$  (bei  $400-530^\circ C$ ). 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 %  $^{18}O$  markiert ist, und Kristalle eines Oxyds natürlicher Isotopenzusammensetzung wurden erhitzt und die zeitliche Abnahme des  $^{18}O$ -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  $TiO_2$  (synth. Einkristalle, Linde Corp.) und mit  $SiO_2$  (Fäden aus Kieselglas 99,999 %) angewendet. Beim Rutil ergab sich:  $D = 1,6 \exp(-74 \pm 2/RT)$  zwischen  $700$  und  $1050^\circ C$ . Der Diffusionskoeffizient war unabhängig vom Sauerstoff-Partialdruck ( $8 \cdot 10^{-2}$  bis  $700$  Torr). Unter Berücksichtigung der Fehlordnungsgleichgewichte wird dies auf das Vorhandensein von Fremdionen zurückgeführt, insbesondere  $Al^{3+}$ . 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  $CO_2$  und natürlichem  $O_2$  in Gegenwart von  $TiO_2$ -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 Fehlordnungerscheinungen 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.  $1770 \pm 200$  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

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).

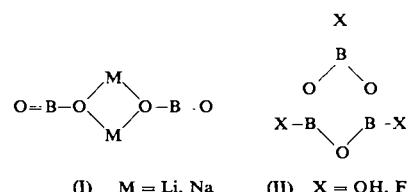
Beim  $NH_4ClO_4$  ist unterhalb  $350^\circ C$  Elektronenübergang maßgebend, oberhalb ist der Übergang von Protonen vom  $NH_4^+$  zum  $ClO_4^-$  geschwindigkeitsbestimmend. Die Tieftemperaturreaktion ist auf etwa  $600 \text{ \AA}$  dicke Schichten entlang der Korngrenzen beschränkt, so daß die Zersetzung 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  $MeBO_2$  ( $Me = Li, Na$ ) wurde durch Kombination von Massenspektrometer und Knudsen-Zelle bei Temperaturen von  $750-920^\circ C$  für  $LiBO_2$  und  $620-830^\circ C$  für  $NaBO_2$  untersucht. Folgende Ionen konnten nachgewiesen werden:  $Me^+$ ,  $MeBO_2^+$ ,  $Me_2BO_2^+$  und  $Me_3(BO_2)_2^+$ . Aus den Meßergebnissen kann gefolgt werden, daß im Gaszustand nur monomere und dimere (I) Spezies vorkommen;  $B_3O_3$ -Ringe treten nicht auf. Im Gegensatz zu den Metabo-



raten konnte bei Untersuchungen über die Verdampfung von  $\text{HBO}_2$  und  $\text{BOF}$  die Existenz von monomeren und trimeren (II) Spezies bewiesen werden; bei diesen Verbindungen existieren  $\text{B}_3\text{O}_3$ -Ringe im Gaszustand.

### Selenide und Telluride des Nb, Ta, Mo und W vom Typ $\text{AB}_2$

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

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

$\text{NbSe}_2$	$a = 3,439 \text{ \AA}$	$c = 25,188 \text{ \AA}$	$\text{P } 6_3/\text{mmc} - \text{D}_{6h}^4$
$\text{TaSe}_2$	$a = 3,431 \text{ \AA}$	$c = 12,737 \text{ \AA}$	
$\text{MoSe}_2$	$a = 3,288 \text{ \AA}$	$c = 12,900 \text{ \AA}$	
$\text{WS}_2$	$a = 3,280 \text{ \AA}$	$c = 12,950 \text{ \AA}$	
$\text{NbTe}_2$	$a = 10,904 \text{ \AA}$	$c = 19,888 \text{ \AA}$	
$\text{TaTe}_2$	$a = 10,904 \text{ \AA}$	$c = 20,075 \text{ \AA}$	$\text{R } \bar{3}\text{m} - \text{D}_{3d}^5$
$\text{MoTe}_2$	$a = 3,517 \text{ \AA}$	$c = 13,949 \text{ \AA}$	$\text{P } 6_3/\text{mmc} - \text{D}_{6h}^4$

$\text{WTe}_2$  kristallisiert rhombisch ( $\text{P mmn} - \text{D}_{2h}^{13}$ ) mit  $a = 14,028 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,495 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,270 \text{ \AA}$ .  $\text{TaSe}_2$  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 $\text{Si}_2\text{O}_3$

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

Festes  $\text{Si}_2\text{O}_3$  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  $\text{Si}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Si}_2\text{O}_3$  wurde zu  $a = 5,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$  bestimmt. Das Infrarotspektrum weist folgende Absorptionen auf: 1625 cm<sup>-1</sup> (vw), 1370 (vw), 1061 (vs, sehr breit), 872 (w). Festes  $\text{Si}_2\text{O}_3$  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  $\text{Si}_2\text{O}_3$  weitere Linien, die den festen Suboxyden des Al und B entsprechen.

### Dampfdrucke von Wolframoxyden

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

Dampfdrucke von  $\text{WO}_3$  wurden nach der Langmuir- und nach der Effusions-Methode bestimmt. Im Gaszustand treten vorwiegend  $\text{W}_3\text{O}_9$ -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  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ,  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  und  $\text{WO}_2$  als Bodenkörper zeigten, daß die Verbindungen disproportionieren, wobei im Gaszustand  $(\text{WO}_3)_n$ -Moleküle (vorwiegend  $\text{W}_3\text{O}_9$ ) 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 °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.  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  die Bildung von  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  stark begünstigen (bis >95 %  $\alpha$ -Modifikation), während Zusätze von  $\text{AlF}_3$  die  $\beta$ -Modifikation des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liefern. In Gegenwart von z.B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$  entsteht ein Reaktionsprodukt, das ein eigenes Röntgeninterferenzmuster aufweist. Da die Zusammensetzung dieser Verbindung nicht gesichert werden konnte, wird sie als  $\gamma$ -Siliciumnitrid bezeichnet.

### Sichtbare Absorptionsspektren der Lösungen von metallischem Wismut in geschmolzenen Wismuttrihalogeniden

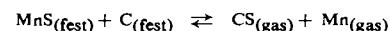
C. R. Boston und G. P. Smith, Oak Ridge, Tenn. (USA)

Absorptionsspektren von 0,001 bis 0,5 molaren Lösungen von metallischem Wismut in geschmolzenem  $\text{BiCl}_3$  wurden bei 260 °C, 350 °C und 433 °C im Bereich von 450 bis 750  $\mu\mu$  aufgenommen. Unter der Annahme, daß  $\text{Bi}^+$  die chromophore Komponente ist, wurde für die Gleichgewichtskonstante  $K = [(\text{Bi}_3)^{3+}]/[\text{Bi}^{+3}]$  erhalten  $85 \pm 18$  (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  $\Delta H(\text{Mn(gas)}, 298) - \Delta H(\text{MnS(fest)}, 298)$  noch nicht ausreichend genau bekannt ist. (Die Verflüchtigung von MnS bei 1400 °C wurde gesondert nach der gleichen Methode, jedoch unter Verwendung von Molybdän-Tiegel, untersucht.)

### Hochtemperaturchemie der Chloride der Palladium-Gruppe

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

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

$\text{PdCl}_2$ , das einzige stabile feste Chlorid des Pd, schmilzt bei 680 °C. Die Löslichkeit von Pd-Metall in  $\text{PdCl}_2$ -Schmelze ist bei 680 °C gering, steigt aber stark mit der Temperatur an. Bei 980 °C hat die mit  $\text{Pd(fest)}$  im Gleichgewicht stehende Schmelze die Zusammensetzung  $\text{Pd}_{1,26}\text{Cl}_2$ ; oberhalb dieser Temperatur findet Zerfall zu  $\text{Pd(fest)} + \text{Cl}_2(\text{gas})$  statt. Im Gas ist neben  $\text{PdCl}_2$  auch  $\text{Pd}_5\text{Cl}_{10}$  vorhanden; die Anwesenheit anderer Moleküle wie  $\text{Pd}_4\text{Cl}_8$  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  $\text{PdCl}_2$ -Gehalt zu ( $p_{\text{PdCl}_2} = 0,1 \text{ atm}$  bei 1506 °C).