

(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).

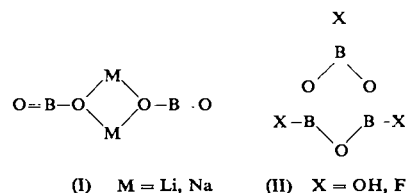
Beim NH₄ClO₄ ist unterhalb 350 °C Elektronenübergang maßgebend, oberhalb ist der Übergang von Protonen vom NH₄⁺ zum ClO₄⁻ geschwindigkeitsbestimmend. Die Tieftemperaturreaktion ist auf etwa 600 Å dicke Schichten entlang der Korngrenzen beschränkt, so daß die Zersetzung nur bis zu etwa 30 % eintritt.

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).