

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 | $a = 3,439 \text{ \AA}$ | $c = 25,188 \text{ \AA}$ | $\left. \begin{array}{l} P 6_3/mmc - D_{6h}^4 \\ R \bar{3}m - D_{3d}^5 \end{array} \right\}$ |
| 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 | $a = 10,904 \text{ \AA}$ | $c = 19,888 \text{ \AA}$ | $\left. \begin{array}{l} R \bar{3}m - D_{3d}^5 \\ P 6_3/mmc - D_{6h}^4 \end{array} \right\}$ |
| 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 ($P m\bar{m}n - D_{2h}^{12}$) 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 $c = 19,100 \text{ \AA}$ ($R \bar{3}m - D_{3d}^5$).

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°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

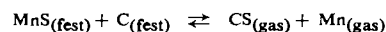
C. R. Boston und G. P. Smith, Oak Ridge, Tenn. (USA)

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).