

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 °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	$a = 3,439 \text{ \AA}$	$c = 25,188 \text{ \AA}$	$\left. \begin{array}{l} \text{P } 6_3/\text{mmc} - \text{D}_{\text{6h}}^4 \\ \text{c} = 12,737 \text{ \AA} \\ \text{c} = 12,900 \text{ \AA} \\ \text{c} = 12,950 \text{ \AA} \\ \text{c} = 19,888 \text{ \AA} \end{array} \right\}$
TaSe_2	$a = 3,431 \text{ \AA}$	$c = 12,737 \text{ \AA}$	
MoSe_2	$a = 3,288 \text{ \AA}$	$c = 12,900 \text{ \AA}$	
WS_2	$a = 3,280 \text{ \AA}$	$c = 12,950 \text{ \AA}$	
NbTe_2	$a = 10,904 \text{ \AA}$	$c = 19,888 \text{ \AA}$	
TaTe_2	$a = 10,904 \text{ \AA}$	$c = 20,075 \text{ \AA}$	$\text{R } \bar{3}\text{m} - \text{D}_{\text{3d}}^5$
MoTe_2	$a = 3,517 \text{ \AA}$	$c = 13,949 \text{ \AA}$	$\text{P } 6_3/\text{mmc} - \text{D}_{\text{6h}}^4$

WTe_2 kristallisiert rhombisch ($\text{P mmn} - \text{D}_{\text{2h}}^1$) 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 $c = 19,100 \text{ \AA}$ ($\text{R } \bar{3}\text{m} - \text{D}_{\text{3d}}^5$).

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 ($p < 0,5 \text{ mm Hg}$) 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 Wolframoxyden

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 $123,6 \pm 5,0 \text{ kcal/Mol}$ W_3O_9 , die Sublimationsentropie zu $65,5 \pm 1,0 \text{ cl/Mol}$ W_3O_9 . Dampfdruckmessungen über $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 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 begünstigen (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

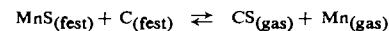
C. R. Boston und G. P. Smith, Oak Ridge, Tenn. (USA)

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 $K = [\text{Bi}_3^{3+}]/[\text{Bi}^{1-}]^3$ 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 $\Delta H(\text{Mn(gas)}, 298) - \Delta H(\text{MnS(fest)}, 298)$ 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 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 $p_{\text{Cl}_2} = 1,0 \text{ atm}$: Im System Ru/Cl_2 ist $\text{RuCl}_3(\text{fest})$ bis 853 °C Bodenkörper, oberhalb dieser Temperatur Ru(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 ($p_{\text{RuCl}_3} = 0,16 \text{ atm}$ bei 1500 °C). Auch im System Rh/Cl_2 ist das Trichlorid $\text{RhCl}_3(\text{fest})$ Bodenkörper, oberhalb 984 °C Rh(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 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 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 ($p_{\text{PdCl}_2} = 0,1 \text{ atm}$ bei 1506 °C).