

Wie die Untersuchungen mit extrem getrocknetem Benzol zeigten, ist für die Wechselwirkung die Anwesenheit von Halogenwasserstoff erforderlich. Die „ternären Komplexe“ sind demnach als „Protonadditions-Komplex“ zu formulieren. Auch IR-spektroskopisch läßt sich ein Protonadditions-Komplex nachweisen, der durch ein Gegen-Ion stabilisiert wird. Es zeigt sich ferner, daß diese ternären Komplexe oberhalb -60°C nicht beständig sind. Die in den IR-Spektren der Komplexe neu auftretenden Banden lassen sich auf Grund der Symmetrieänderung bei der Protonaddition größtenteils IR-inaktiven Benzolschwingungen zuordnen. Zur Unterstützung hierfür wird der Isotopieeffekt des perdeuterierten Benzols und des ternären Komplexes $\text{C}_6\text{D}_6\text{-GaCl}_3\text{-DCl}$ herangezogen. Im Komplex $\text{Benzol-GaCl}_3\text{-DCl}$ sowie $\text{C}_6\text{D}_6\text{-GaCl}_3\text{-HCl}$ findet bereits bei -100°C ein H/D-Austausch statt.

Zur Kenntnis einiger Quecksilber-Chalkonium-Verbindungen

H. Puff, Kiel

Von den Verbindungen $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$ mit $\text{Y} = \text{S, Se, Te}$ und $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$ [18] kristallisieren $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [19], $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ und $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ kubisch [20], $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ rhombisch, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{J}_2$ monoklin [18]. Die positiven Ladungen eines Polykations mit zweibindigem Hg und dreibindigem Chalkogen, Baugruppe $(\text{Hg}_3\text{X}_2^{++})$, werden durch isolierte Halogenid-Ionen kompensiert. Analoge Struktur haben

$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$	rhomb.	$a = 9,24$	$b = 18,36$	$c = 9,11 \text{ \AA}$	$Z = 8$
$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{J}_2$	rhomb.	9,78	18,68	9,43	8.

Die kubischen Verbindungen, deren Auftreten an ein bestimmtes Verhältnis von Kationen-Baugruppen-Radius zu Anionen-Radius geknüpft ist, bilden untereinander Mischkristalle, ebenso $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ mit $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$; diese Reihe ist jedoch nicht lückenlos. Der von 180° abweichende Winkel Chalkogen – Hg – Chalkogen ist auf eine schwache Atombindung zwischen Hg und Halogen und eine daraus folgende geringe sp^3 -Hybridisierung zurückzuführen, wie man aus der Abstandsverkürzung schließen kann.

Weitere derartige Verbindungen sind $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{SO}_4$, farblos, hexagonal, $a = 7,10 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \text{ \AA}$, $Z = 2$; $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{SO}_4$, farblos. $\text{Hg}_3\text{Te}(\text{SO}_4)_2$, gelb, kubisch, $a = 10,07 \text{ \AA}$, $Z = 4$, ist wahrscheinlich als $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{ HgSO}_4$ zu formulieren. $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{ClO}_4)_2$, farblos, hexagonal, $a = 7,15 \text{ \AA}$, $c = 17,0 \text{ \AA}$, $Z = 3$, ist explosiv.

Die Verbindungen der hexagonalen Gruppe können nicht, wie das innerhalb einer Gruppe meist möglich ist, durch Austausch des Anions in solche der kubischen Gruppe überführt werden. Das läßt auf einen grundsätzlich anderen Typ des Kationengerüsts schließen.

Erfahrungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator

A. Rabenau, Aachen

Bei dem abtastenden Röntgenstrahl-Mikroanalysator [21] kann die Sonde ein beliebiges Gebiet der Oberfläche einer Probe bis $400 \times 400 \mu$ abtasten und so ein Röntgenbild dieses Abschnittes liefern, das die Verteilung eines gewählten Elementes – von Atomnummer 12 bis 92 – wiedergibt. Darüber hinaus kann der Verlauf der Intensität einer Strahlung längs einer beliebigen Linie über diesen Ausschnitt registriert und zugeordnet werden.

Damit konnten die bisher bestehenden Unsicherheiten über die Phasenverhältnisse im binären System Bi-Te geklärt werden.

[18] H. Puff u. R. Kohlschmidt, *Naturwissenschaften* 49, 299 (1962).

[19] H. Puff u. J. Küster, *Naturwissenschaften* 49, 299 (1962).

[20] H. Puff u. J. Küster, *Naturwissenschaften* 49, 464 (1962).

[21] Microscan der Firma Cambridge Instrument Co., Ltd.

den, welches das thermoelektrisch interessante Bi_2Te_3 enthält. Im thermischen Gleichgewicht vermag Bi_2Te_3 erhebliche Mengen Bi zu lösen, und die Phasengrenze liegt bei RT zwischen 52,5 und 55 At.-% Bi. Sie schließt damit die Zusammensetzung des Minerals Wehrilit, $\sim \text{BiTe}$, ein. Dieses Verhalten wurde auch durch die Bestimmung der Soliduslinie bestätigt. Dagegen ist die Löslichkeit von Te in $\text{Bi}_2\text{Te}_3 < 1 \text{ At.-%}$. Zwischen der Bi_2Te_3 -Phase und einer weiteren in diesem System bestehenden Phase, die die Zusammensetzung Bi_2Te einschließt und die als Mineral Hedleyit in der Natur gefunden wird, liegt ein Zweiphasengebiet (Deneke, Ober).

Der Einfluß kleiner Mengen – $< 1 \text{ Gew.-%}$ – Nickel und Mangan auf Verdichtungsablauf und Kornwachstum von TaC beim Drucksintern wurde untersucht und örtliche Verteilung und Löslichkeit der Hilfsmetalle bestimmt. Die Löslichkeit in einem bei 2600°C und 300 kp/cm^2 druckgesinterten TaC beträgt etwa 2 At.-% für Mangan und weniger als 0,2 At.-% für Nickel (Roeder, Klerk) [22].

Quellungsgleichgewichte und Güte der Lösungsmittel bei vernetzten Hochpolymeren

G. Rehage und W. Borchard, Aachen

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes von vernetztem Polystyrol und Polymethylmethacrylat in guten und schlechten Lösungsmitteln wurden die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme ermittelt. Die Messungen wurden nach der Theorie für vernetzte Systeme von Flory ausgewertet.

Die Messungen ergaben, daß sich der Entropie-Anteil α und der Enthalpie-Anteil β des Wechselwirkungsparameters χ mit dem χ -Wert ändern: α ist um so kleiner und β um so größer, je größer χ , d.h. je schlechter das Lösungsmittel ist. Der Entropie-Term α war bei den untersuchten Polymerisat-Lösungsmittel-Systemen nahezu eine lineare Funktion des Enthalpie-Terms β . Für $\beta = 0$, d.h. für verschwindende Quellungs-wärme, war $\alpha \approx 1/2$. Dieses Verhalten war von Huggins vorausgesagt worden.

Die Systeme Polystyrol/Äthylbenzol und Polymethylmethacrylat/Methylisobutyrat erwiesen sich als fast athermisch. Hier gilt näherungsweise die Wertekombination $\alpha = 1/2$; $\beta = 0$. Das athermische Verhalten entsprach den Erwartungen, da die gewählten Lösungsmittel den Baueinheiten der Polymerisate am ähnlichsten sind und deshalb als indifferent bezeichnet werden können. Bei Lösungsmitteln, die besser sind als das indifferente, war die Quellungs-wärme negativ, bei schlechteren dagegen positiv. In einigen Systemen war der χ -Parameter konzentrationsabhängig.

Diffusion in konzentrierten hochmolekularen Lösungen

G. Rehage und O. Ernst, Aachen

Die Diffusionskoeffizienten des Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit Hilfe eines Interferometers bei mehreren Temperaturen bis zu Konzentrationen von 30–40 Gewichtsprozenten des Polymerisates bestimmt. In Chlorbenzol, Toluol und Äthylbenzol nahm der Diffusionskoeffizient mit steigender Polystyrolkonzentration stark zu und durchlief in einigen Fällen ein Maximum. Beim Cyclohexan dagegen nahm er mit steigender Konzentration des Polymerisates zunächst ab, durchlief ein Minimum und stieg dann wieder an.

Cyclohexan bildet als schlechtes Lösungsmittel mit Polystyrol unterhalb 27°C eine Mischungslücke. Die kritische Entmischungskonzentration stimmte mit der Konzentration des Minimums in der Diffusions-Konzentrationskurve überein. Dieses Ergebnis bestätigt eine allgemeine thermodynamische Überlegung.

[22] Erscheint demnächst ausführlich in Z. Metallkunde.