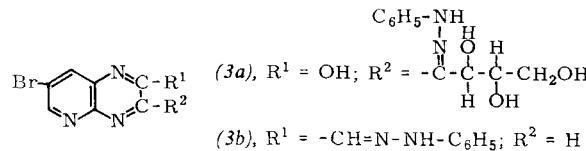
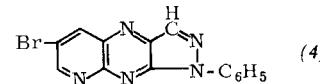


Die Umsetzung von 2,3-Diamino-5-brompyridin mit Dehydro-L-ascorbinsäure und Phenylhydrazin [2] bei 25 °C führt zum Azachinoxalin (3a), rote Stäbchen, Fp = 281 bis 283 °C (Zers.) (aus Methanol), das beim Erhitzen in 0,01 N NaOH quantitativ 6-Brom-3-[L-threo-1,2,3-trihydroxypropyl]-1-phenyl-4-azaflavazol (2b) bildet; gelbe Nadeln, Fp = 214–216 °C (Zers.) (aus Äthanol).



Dehydrierender Ringschluß von 7-Brom-5-azachinoxalin-2-carbaldehydphenylhydrazone (3b) in schwach mineralsaurer

Lösung mit Phenylhydrazin ergab 5-Brom-1-phenyl-7-azaflavazol (4), gelbe Stäbchen, Fp = 247–248 °C (aus Äthanol), Ausbeute: 50 %.



Bei der Oxydation des aus (2b) darstellbaren Aldehyds mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung bei 30 °C erhielten wir 6-Brom-1-phenyl-4-azaflavazol-3-carbonsäure (2c), gelbe Stäbchen, Fp = 268–270 °C (aus Dioxan).

Eingegangen am 12. Oktober 1964 [Z 843]

[1] Zur Nomenklatur vgl. H. Ohle u. G. A. Melkonian, Chem. Ber. 74, 280 (1941).

[2] Vgl. G. Henseke u. K. Dittrich, Chem. Ber. 92, 1550 (1959).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Versetzung in Festkörpern

Vom 15. bis 17. September fand in Göttingen die diesjährige Diskussionstagung der Faraday Society mit dem Thema „Dislocations in Solids“ statt. Wie Professor Ubbelohde, der Präsident der Faraday Society und Tagungsvorsitzende, ausführte, sollte diese Tagung Physikochemikern die Möglichkeit engen Kontaktes und anregender Diskussion geben mit Kollegen aus dem Gebiet der Festkörper- und Metallphysik, die sich speziell mit Versetzungen befassen. Versetzungen wurden ursprünglich als eindimensionale Kristallfehler zur Deutung der plastischen Deformation des Festkörpers eingeführt. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß nicht nur das mechanische Verhalten, sondern auch zahlreiche weitere Eigenschaften der Kristalle von Versetzungen bestimmt oder beeinflußt werden, beispielsweise Fehlordnungsgleichgewichte, Stofftransport, optische Eigenschaften und Wärmeleitung. Insgesamt wurden 24 Einzelvorträge gehalten, an die sich im allgemeinen sehr lebhafte Diskussionen anschlossen.

W. Bollmann diskutierte am Beispiel von Versetzungsnetworken, die u.a. als Kleinwinkelkorngrenzen bekannt sind, einige grundlegende Fragen der Definition von Burgers-Vektoren. Über Rechnungen mit dem Ziel, die Linienspannung von Versetzungen in isotropen Medien anzugeben, berichtete L. M. Brown. Diese Überlegungen können zur Berechnung von Stapelfehlerenergien aus der Geometrie von Versetzungsknoten benutzt werden. F. Kroupa und P. B. Hirsch schätzten den Anteil der kritischen Fließspannung ab, der herröhrt von der elastischen Wechselwirkung zwischen Versetzungen, die sich in ihrer Gleitebene bewegen, und statistisch verteilten Leerstellenaggregaten und Versetzungsringen. Dabei kamen sie zu dem Schluß, daß ein wesentlicher Anteil der Fließspannung von Aluminium auf dieser Wechselwirkung beruhen kann. Ebenfalls mit der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Hohlräumen in Kristallen befaßte sich der Beitrag von A. J. Forty. Es wurde gezeigt, daß die Wechselwirkung sowohl mechanischer als auch chemischer Natur sein kann. Als Beispiel diente Bleijodid. Überlegungen von B. A. Bilby, R. Bullough und D. K. de Grinberg beschäftigten sich mit der Beschreibung von Versetzungen an der Grenze zwischen zwei gegeneinander rotierten Kristallteilen unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie. A. Seeger, H. Bross und P. Gruner berichteten über die Theorie der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen und den Anteil des Wärmewiderstandes, der von Versetzungen herröhrt. Während bei Metallen Experiment und Theorie größtenteils übereinstimmen, trifft dies für Ionenkristalle nicht zu, und es wird vermutet, daß im letzteren Fall ein noch nicht verstandener Vorgang den Wärmewiderstand wesentlich bestimmt.

Die sechs Vorträge der folgenden Sitzung hatten die Kristallverfestigung während der plastischen Deformation zum Thema. Zuerst teilte Z. S. Basinsky Beobachtungen über die Versetzungsanordnung an deformierten Kupfereinkristallen mit, die so orientiert waren, daß Einfachgleitung stattfand. Resultate aus elektronenmikroskopischen Durchstrahlbildern dünner Folien wurden verglichen mit Befunden, die durch Beobachtung von Versetzungsgrübchen und Gleitbändern erhalten werden konnten. Auch der Beitrag von J. W. Steeds und P. M. Hazzledine beschäftigte sich mit Versetzungsanordnungen in verformten Kupfereinkristallen, denen bis zu 10 % Aluminium zulegert worden war. Übereinstimmend mit der Arbeit von Basinsky kamen die Autoren zu dem Schluß, daß die Versetzungsdichte in den sekundären Gleitsystemen größer ist als seither angenommen. Eine sehr lebhafte Diskussion ergab sich im Anschluß an den Vortrag von P. B. Hirsch, der eine Theorie des linearen Teils der Spannungs-Dehnungskurve entwickelte, und hiermit Verfestigung, Länge der Gleitbänder, Versetzungsdichten und insbesondere das Verhalten der Versetzungen auf sekundären Gleitsystemen erklärte. J. J. Gilman beschäftigte sich mit dem Einfluß von Versetzungsdipolen auf die physikalischen Eigenschaften von Kristallen, z.B. auf Verformungsverhalten, Wärmeleitung, spezifische Wärme und optisches Verhalten. Wechselwirkung zwischen Versetzungsdipolen war auch das Thema des Vortrages von J. C. M. Li, der insbesondere den Einfluß einer äußeren Spannung auf die Versetzungsdipole studierte. A. R. C. Weastwood, D. L. Goldheim und E. N. Pugh berichteten über die Versprödung von polykristallinem Silberchlorid in konzentrierten wässrigen Lösungen von NaCl, HCl, LiCl, CuCl₂, NaBr, LiBr, NaSCN und Na₂S₂O₃. Die Erklärung wird in einer Ansammlung höhergeladener Komplexionen in den verspannten Korngrenzen gesucht.

Zu den Vorträgen, die sich mit der Bildung und Bewegung von Versetzungen in Kristallen befaßten, gab P. Haasen einen einleitenden Überblick. Er zeigte, wie man aus Versetzungsdichte und Geschwindigkeit die plastischen Eigenschaften, insbesondere von Kristallen mit Diamantstruktur, berechnen kann. Streckgrenze und auch das anfängliche Kriechverhalten lassen sich aus einer Zustandsgleichung voraussagen. J. R. Patel beschrieb den Effekt von Verunreinigungen auf die Bildung von Versetzungen in Silicium. Er studierte die Lage der oberen Streckgrenze als Funktion von Sauerstoffgehalt und Anlaßtemperatur und fand keinen Einfluß dieser Größen auf die Versetzungsgeschwindigkeit. Die Beweglichkeit der Versetzungen in dotierten Ionenkristallen behandelten P. L. Pratt, R. P. Harrison und C. W. A. Newey. Die Beweglichkeit

wird im wesentlichen durch die Wechselwirkung zwischen bewegten Versetzungen und dem Spannungsfeld von Aggregaten zwischen Leerstellen und Verunreinigungen bestimmt. *B. S. H. Royce* und *R. Smoluchowsky* studierten mit Hilfe optischer Absorptionsmessungen Fehlstellen in verformten Alkalihalogenidkristallen nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Diese Fehlstellen sind bei der plastischen Verformung durch Versetzungswchselwirkung entstanden, ihr Studium vermittelt einen Einblick in die mikrophysikalischen Vorgänge während der Verformung. *J. Cotter* und *J. Weertman* berichteten über die Messung von Versetzungsgeschwindigkeiten in sehr reinem Lithiumfluorid, das durch Schockwellen verformt wurde. Sie fanden Geschwindigkeiten über 10^5 cm/sec .

D. G. Brandon, *R. Anderson* und *J. Spreadborough* befaßten sich mit der Abhängigkeit der Fließspannung von Temperatur und Dehnungsgeschwindigkeit in α -Eisen mit kleinen Legierungszusätzen. Die Effekte werden erklärt durch den Wi-

derstand, welche Zwischengitteratome bei Temperaturen unterhalb 0°C der Versetzungsbewegung bieten.

Die vier abschließenden Vorträge waren der Erforschung von Geometrie und Kristallographie von Versetzungen gewidmet. Zunächst berichtete *A. R. Lang* über die Anwendung von Röntgenmethoden zum topographischen Studium der Versetzungen. Die Röntgenmethode zerstört nicht die zu untersuchenden Proben, deren Ausdehnung bis zu einem Quadratzentimeter und deren Dicke je nach Ordnungszahl der Elemente in der Probe zwischen einigen Mikron und einem Millimeter betragen kann. *G. R. Booker* untersuchte mit Hilfe elektronenmikroskopischer Durchstrahlauflnahmen und Elektronenbeugung Verzwilligungen, Stapelfehler und Versetzungen in Silicium. Diffundiert ein zweites Element in Silicium hinein und substituiert die Siliciumatome auf ihren regulären Gitterplätzen, so kann, wie *H. Queisser* zeigte, in der Diffusionszone ein Versetzungsnetzwerk entstehen, wenn die eindiffundierenden Atome eine Gitterverzerrung zur Folge haben.

[VB 863]

Reaktionsfähigkeit fester Stoffe

Die Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, unterstützt durch die IUPAC, hatte zu diesem 5. Internationalen Symposium eingeladen, das vom 2. bis 8. August 1964 in München stattfand.

Rund 320 Wissenschaftler aus 24 Ländern nahmen an dieser Diskussionstagung teil.

Aus den Vorträgen:

C. Kooy (Eindhoven, Niederlande), forderte bei seiner Übersicht über Materialtransport während der Festkörperreaktion die Konzentration auf Primärvorgänge. Mit den üblichen Untersuchungsmethoden wird bei Feststoffreaktionen im allgemeinen nur das insgesamt umgesetzte Volumen erfaßt. Daraus läßt sich aber nicht ableiten, wie die Reaktion im einzelnen verläuft. Notwendig ist deshalb die Kenntnis der Teilvolumina oder ihres Verhältnisses, die man durch folgenden Versuch erhält: Schnürt man die Grenzfläche zwischen den Reaktionspartnern zu einer kleinen Kreisfläche zusammen, so bilden sich, wie *Carter* [1] zeigte, in den Reaktionspartnern verschieden große halbkugelförmige Reaktionsschichten (im Schnitt Halbkreise). Wenn MgO und Fe_2O_3 miteinander reagieren, dann wird im Fe_2O_3 mehr Magnesiumferrit gebildet als im MgO . Solche oder ähnliche Versuche geben Auskunft, welches Reaktionsmodell brauchbar ist und ob die Grenze zwischen Reaktionspartner und Reaktionsprodukt kohärent oder inkohärent ist.

Gegenstand der Diskussion war auch die Unterscheidung zwischen diffusionsbedingten Vorgängen und Oberflächenreaktionen. Bei Oberflächenreaktionen ist der Umsatz direkt proportional der Reaktionsdauer, bei diffusionsbestimmten Vorgängen der Wurzel aus der Zeit. Das gilt aber nur, wie *J. Benard* (Bourg-la-Reine, Frankreich), betonte, für eine spezielle geometrische Anordnung (eindimensionales mathematisches Problem). Aus einem experimentell gefundenen zeitlich linearen Umsatz könnte man deshalb nicht ohne weiteres eine schichtenweise Abtragung der Oberfläche ableiten. Bei Vorliegen von Fehlstellen darf man aus dem zeitlich linearen Umsatz nicht ohne weiteres auf Fehlstellen nulldimensionaler Ordnung schließen.

Einen breiten Raum nahmen Vorträge über Fehlstellen und deren Wirkung ein. *E. H. Taylor* (Oak Ridge, Tenn., USA) berichtete über die Wirkung von Bestrahlung auf die Reaktionsfähigkeit und Katalyse von Festkörpern. Beispielsweise zeigt das ESR-Spektrum von neutronenbestrahltem MgO zwei Resonanzzentren. Behandelt man das blaue MgO mit wenig Sauerstoff, dann verschwindet mit der blauen Farbe

auch das eine Resonanzzentrum. Es muß also von Fehlstellen herrühren. Der Kristall heilt durch Sauerstoffzugabe aus.

R. Roy (University Park, USA), fand bei Oxyd- und Halogen-Systemen Konzentrationen von Fehlstellen nulldimensionaler Ordnung bis zu 50 %. In der Diskussion wurde die Existenz einer so hohen Fehlstellenkonzentration bezweifelt; man müsse hier wohl eine Strukturänderung annehmen. *F. Freund* (Göttingen) bestätigte jedoch aus eigenen Untersuchungen Fehlstellenkonzentrationen von 20 %.

K. Torkar, *O. Heiss*, *A. Isenberg* und *G. Herzog* (Graz, Österreich) zeigten am Beispiel der thermischen Zersetzung von Natriumazid, daß durch Einbau von Gitterfehlern dem Kristall Anweisungen gegeben werden können, in welcher Richtung die Reaktion zu verlaufen hat. Mit zunehmender Konzentration der Gitterstörungen werden Keimbildungs- und Wachstumsdauer herabgesetzt. Bei sehr großen Präparatoberflächen beginnen Gasbelegungen eine Rolle zu spielen und rufen einen entgegengesetzten Effekt hervor.

H. Schmalzried (Göttingen) beschäftigt sich mit der Berechnung der Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen auf Grund von Fehlordnungstypen in ternären Ionenkristallen. Unterscheiden sich die Beweglichkeiten verschiedener Ionsorten im Reaktionsprodukt genügend voneinander, so ist die Ionsorte geschwindigkeitsbestimmend, deren Beweglichkeit zwischen denen der anderen liegt. Die Konstante der Reaktionsgleichung für die zeitliche Zunahme der Schichtdicke läßt sich berechnen, wenn die freie Reaktionsenthalpie der Einzelverbindung, der Selbstdiffusionskoeffizient (gemessen mit radioaktiven Isotopen), das geschwindigkeitsbestimmende Ion und der Fehlordnungstyp des Reaktionsproduktes bekannt sind. Den Fehlordnungstyp ermittelt man aus meßbaren Eigenschaften aller ternärer Ionenkristalle wie Diffusion, elektrische Leitfähigkeit, optische Eigenschaften, Ausdehnung usw.

Viele Untersuchungen beschäftigten sich mit Reaktionen pulverförmiger Stoffe. *W. Feitknecht* (Bern, Schweiz) gab einen Überblick über den Einfluß von Teilchengrößen auf den Reaktionsmechanismus von Festkörperreaktionen. Bei groben Teilchen spielen sich die Reaktionen im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht ab und sind vorzugsweise diffusionsbestimmt. Bei feinen Teilchen steht die Anzahl der gebildeten Keime im Vordergrund der dann nicht mehr diffusionsbestimmten Reaktion. An der Reaktion von Sauerstoff mit Metallen und Metalloxiden, speziell an Magnetit, läßt sich zeigen, daß bei groben Teilchen die Reaktion über andere Zwischenstufen verläuft als bei feinen.

K. J. Gallagher (Swansea, England) untersuchte den Einfluß der Korngrößenverteilung auf diffusionsbestimmte Reak-

[1] *R. E. Carter*, *J. Amer. ceram. Soc.* 44, 116 (1961).