

[2] Dem in LiCl-freier Lösung erst oberhalb 0 °C entstehenden 12-Linien-Spektrum des Monodeuteriobenzolradikal-Anions ist das 15-Linien-Spektrum des durch Isotopenaustausch gebildeten Benzolradikal-Anions überlagert – Das „neue“ Spektrum des Toluolradikal-Anions entsteht vorzugsweise beim Erwärmen LiCl-freier Lösungen mit hohem THF-Anteil

[3] T. R. Tuttle, J. Amer. chem. Soc. 84, 2839 (1962); J. R. Bolton, J. chem. Physics 41, 2455 (1964).

[4] R. L. Myers u. C. Talbot, zitiert in F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 113.

[5] A. Carrington u. J. dos Santos-Veiga, Molecular Physics 5, 21 (1962).

[6] P. Wormington u. J. R. Bolton, Angew. Chem. 80, 997 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[7] Diese Auffassung wird auch von A. Weller vertreten; persönliche Mitteilung.

[8] G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, Angew. Chem. 80, 996 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[9] Die Größe der Aufspaltung hängt von der Lösungsmittelzusammensetzung ab.

Struktur des geschmolzenen Antimons^[**]

Von H. U. Gruber und H. Krebs^[*]

Die Streuintensitätsverteilung von Mo-Strahlung an einer freien Oberfläche geschmolzenen Antimons wurde nach dem Verfahren von Bragg-Brentano – mit nachgeschaltetem gebogenem Quarzkristall-Monochromator^[1] und Diskriminator – mit hoher Genauigkeit gemessen. Die Schmelze befand sich in einer Quarzküvette mit einem beheizbaren Fenster aus Glanzkohlenstoff. Zur Normierung der gemessenen Intensitäten wurde ein empirisches Verfahren^[2] nach Hosemann benutzt.

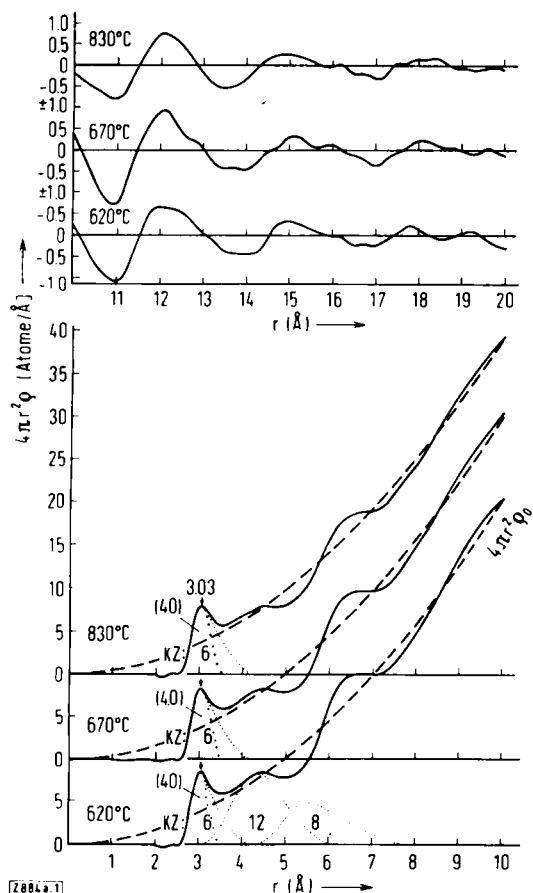


Abb. 1. Atomverteilungskurven für geschmolzenes Antimon. Für r -Werte > 10 ist in einem um den Faktor 5 vergrößerten Maßstab nur die Abweichung von der statistischen Verteilung wiedergegeben.

Abbildung 1 zeigt die Atomverteilungskurven bei 620 (unterkühlt), 670 und 830 °C. Man erkennt Maxima bei $r \approx n \cdot 3,03$ Å mit $n \approx 1, 2, 3, 4, 5$ und 6; außerdem ist ein gut entwickeltes Maximum bei $r \approx \sqrt{2} \cdot 3,03$ Å zu sehen.

Hosemann^[3] hat kürzlich auf die micellare Struktur von Metallschmelzen hingewiesen. Entsprechend dürfte sich die Antimonschmelze aus Doppelschichten begrenzter Ausdehnung aufbauen, wie man sie aus einem primitiv kubischen Gitter parallel (100) herauschälen kann (Abb. 2). Innerhalb dieser Doppelschichten sind vermutlich nicht alle Atomabstände gleich, sondern alternieren wie im Gitter des schwarzen Phosphors oder des GeS^[4]. Die Doppelschichten sollten sich ähnlich wie beim GeS übereinanderlagern, da Antimon sehr stark dazu neigt, $p\sigma$ -Bindungen zu betätigen, und die sp -Hybridisierung etwas zurücktritt^[4]. In Abbildung 2 ist eine Möglichkeit zur seitlichen Verknüpfung der Doppelschichten angegeben.

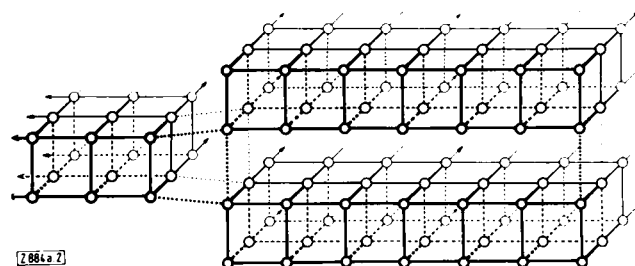


Abb. 2. Schematische Darstellung der Nahordnung in geschmolzenem Antimon.

Die große Beweglichkeit der Atome in der Schmelze beruht wahrscheinlich auf dem leichten Wechsel zwischen zweiseitiger $p\sigma$ -Bindung und einseitiger sp -Hybridbindung, so daß eine mesomere Bindung leicht auf der einen Seite gelöst und dafür auf der anderen verstärkt werden kann^[4].

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 884a]

[*] Dr. H. U. Gruber und Prof. Dr. H. Krebs
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

[**] Vgl. H. U. Gruber, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968; H. U. Gruber u. H. Krebs, Z. Naturforsch., im Druck.

[1] H. Krebs, H. Weygand u. M. Hauke, Angew. Chem. 70, 468 (1958).

[2] Vgl. H. Krebs, N. Bernhardt, H. Thurn u. H. Welte, Z. anorg. allg. Chem. 357, 247 (1968).

[3] R. Hosemann, unveröffentlicht.

[4] Vgl. H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Enke, Stuttgart 1968; übersetzt von H. P. L. Walter: Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry. McGraw-Hill, London 1968.

Elektrische Leitfähigkeit und Chalkogenidglas-Bildung in Schmelzen von Ge-As-Se und Ge-Sb-Se^[**]

Von R. W. Haisty und H. Krebs^[*]

Aus einer Schmelze kann ein hochpolymeres Glas nur gebildet werden, wenn ein großer Anteil zweibindiger Atome (z. B. O, S, Se, Te) oder Atomgruppen (z. B. CH₂) mit einem Bindungswinkel $< 180^\circ$ vorhanden ist, der eine unregelmäßige Verknüpfung erlaubt^[1,2] und zusammen mit einer geringfügigen thermischen Dissoziation eine gewisse Beweglichkeit der Atome in einer viskosen Schmelze zuläßt. Enthält das Ausgangsmaterial zu viele drei- (z. B. P, As, Sb) und vierwertige Atome (z. B. Si, Ge), so führen Dissoziationsprozesse nicht mehr zu einer für den schmelzflüssigen Zustand ausreichenden Beweglichkeit der Atome. Der Schmelzvorgang muß dann mit einer völligen Änderung des Bindungssystems verbunden sein. Wie im geschmolzenen Germanium^[3] sollte die