

Dolbier Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bézaguet u. M. Santelli, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3933 (1971).

[4] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 347 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 332 (1973).

[5] D. Seyferth u. R. L. Lambert Jr., J. Organometal. Chem. 16, 21 (1969); vgl. auch D. Seyferth, Accounts Chem. Res. 5, 65 (1972).

[6] Zur gaschromatographischen Isolierung wurde eine Glassäule ($3\text{ m} \times 1/4"$, 20% OV 210 auf Voraport, 100°C) verwendet. In Säulen mit Kupfermantel oder keramischem Trägermaterial zersetzte sich (4)

vollständig (vgl. auch P. S. Skell, L. D. Wescott Jr., J.-P. Goldstein u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2829 (1965)).

[7] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[8] Thermolierte man (5) unter sonst gleichen Bedingungen in flüssiger Phase, so wurden Dimerisierungen zur Hauptreaktion. L. Fitjer u. J. M. Conia, noch unveröffentlicht.

[9] J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, Synthesis 1972, 549 (Zn/Ag-Paar, Aufarbeitung in Abänderung durch saure Hydrolyse). Ein Versuch, (2) durch CuCl-katalysierte Umsetzung von (7) mit Diazomethan [7] darzustellen, gelang nicht.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Konstitution nichtstöchiometrischer Verbindungen und fester Lösungen

Von J. S. Anderson^[*]

In den letzten Jahren wurde gefunden, daß zur Erklärung der Struktur nichtstöchiometrischer Festkörper die Begriffe der Punktfehlordnung, Leerstellen und Zwischengitteratome, allein nicht ausreichen: Die Grundstruktur wird in der Nähe einer Gitterstörstelle verändert, eine Punktfehlstelle etwa durch einen Fehlstellenkomplex ersetzt; alternativ kann durch kristallographische Scherung auch eine Lage von Gitterplätzen vollständig verschwinden (Versetzung).

Zur Bestimmung von Defektstrukturen hat sich die Neutronenbeugung als besonders geeignet erwiesen. Untersuchungen an festen Lösungen mit Anionen-Überschuß vom Fluorit-Typ zeigten, daß sie Defektkomplexe der Art enthalten, wie sie von Willis für U_4O_9 vorgeschlagen worden waren. Diese Komplexe sind aggregationsfähig und können größere Cluster bilden. Aus der Neutronenstreuung an Eisen(II)-oxid bei hoher Temperatur unter einem Gleichgewichts-Gasphasen-Puffer geht hervor, daß das Verhältnis Kation-Leerstellen/tetraedrische Kationen dem Koch-Cohen-Defektkomplex entspricht, wobei vier Kationen von dreizehn unbesetzten oktaedrischen Gitterplätzen umgeben sind. Bei variiertem Zusammensetzung und in einem weiten Temperaturbereich wird stets der gleiche Komplex gefunden. Auch solche Komplexe können sich wiederum vereinigen und so eine Nahordnung initiieren.

In anderen Strukturen (Rutil- und ReO_3 - sowie davon abgeleitete Strukturen) wird das Anionen/Kationen-Verhältnis dadurch verändert, daß eine Schicht von Anion-Gitterplätzen entlang kristallographischer Translationsflächen ausscheidet. Regelmäßig sich wiederholende „Gleitflächen“ erzeugen Familien homologer Verbindungen. Isolierte Gleitflächen eliminieren eine große Anzahl von Punktfehlstellen – Sauerstoff-Lücken oder Kationen auf Zwischengitterplätzen – und treten bereits bei sehr geringem Sauerstoff-Defizit auf. So beginnt schon in reduziertem Rutil der Zusammensetzung $\text{TiO}_{1.9986}$ ihre Aggregation zu Zwischenphasendomänen; die restliche Punktfehlstellenkonzentration ist niedriger als 10^{-4} . Die am stärksten reduzierten Zwischenphasen unterscheiden sich von den weniger reduzierten Phasen oder isolierten komplexen Defekten in der Orientierung der Gleitflächen. Für deren Drehung gibt es mechanistische Anhaltspunkte. Im Ti-O-System beispielsweise kommt es dazu im Zusammensetzungsbereich zwischen $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ und $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$, dem einzigen, in dem Redoxreaktionen ohne Hysterese ablaufen. In $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ gehen die Gleitflächen über einen weiten Zusammensetzungsbereich allmählich von der Orientierung (121) nach (132) über. Durch eine solche Rotation von Gleitflächen kann die Zusammensetzung eines Kristalls kontinuierlich variiert werden, ohne daß sich deren Anzahl dabei ändert, sondern lediglich ihre Orientierung bei nahezu konstantem Abstand. Eine derartige Phase hat in der Tat eine variable Zusammensetzung, sie bleibt jedoch in jedem Stadium durchaus geordnet. Experimentelle Belege sprechen dafür, daß die Beibehaltung der Planarität von Gleitebenen energetisch begünstigt ist. Gekrümmte oder anders verformte Gleitflächen wurden bisher elektronenmikroskopisch nur an wenigen Systemen beobachtet, bei welchen echtes inneres Gleichgewicht nur schwer zu erreichen ist.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 8. Mai 1973] [VB 371]

[*] Prof. Dr. J. S. Anderson
Inorganic Chemistry Laboratory
University of Oxford
South Parks Road, Oxford OX1 3QR (England)