

Kondensation ist in Übereinstimmung mit KNUDSEN und WOOD nur unterhalb einer bestimmten, weit unter der thermodynamischen Grenztemperatur T_g liegenden Temperatur T_g' möglich. — b) Oberhalb T_g' tritt mit zunehmender Annäherung an T_g eine immer stärker ausgeprägte *Verzögerung der Kondensation* ein. Dieser Effekt steht im Einklang mit qualitativen Beobachtungen von GEN, LEBEDINSKY und LEIPUNSKY aus dem Jahre 1932⁹⁾. — c) Der *Kondensationskoeffizient* α (d. h. das Verhältnis der Anzahl der kondensierenden zu dem der auftreffenden Atome) ist nicht konstant. Mit der *Aufdampfzeit* bzw. der *bereits kondensierten Menge* wächst α , von Null ausgehend, allmählich an [s. hierzu auch DEVIENNE¹⁰⁾]. — d) Der Kondensationskoeffizient ist abhängig von der *Struktur des bereits vorhandenen Kondensats*.

Die Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinungen werden fortgesetzt, eine ausführliche Darstellung der Versuchsergebnisse wird an anderer Stelle erfolgen.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule für Bergbau und Hüttenwesen, Clausthal

HERBERT MAYER und HEINZ GÖHRE

Eingegangen am 14. März 1962

¹⁾ KNUDSEN, M.: Ann. Phys. 50, 472 (1916). — ²⁾ WOOD, R.W.: Phil. Mag. 30, 300 (1915). — ³⁾ MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Bd. II. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft 1955. — ⁴⁾ WEXLER, S.: Rev. Mod. Phys. 30, 402 (1958). — ⁵⁾ SEDDIG, M., u. G. HAASE: Kolloid-Z. 114, 169 (1949). — ⁶⁾ SEARS, G.W.: J. Chem. Physics 33, 563 (1960). — ⁷⁾ MAYER, H., W. SCHROEN u. D. STÜNKEL: 1960 Seventh National Symposium on Vacuum Technology Transactions, S. 279. Oxford: Pergamon Press 1961. — ⁸⁾ NIEDERMAYER, R., u. W. SCHROEN: Vak.-Techn. 11 (1962). — ⁹⁾ GEN, M., M. LEBEDINSKY u. O. LEIPUNSKY: Physik. Z. Sowjetunion 1, 571 (1932). — ¹⁰⁾ DEVIENNE, F.M.: J. Physique Radium 14, 257 (1953).

Röntgenographische Erfassung von tiefenabhängigen Konzentrationsgefällen

Werden planparallele Mehrschichtsysteme aus polykristallem Material (z. B. Diffusionszonen) röntgenographisch mit dem Zählrohrspectrometer untersucht, so kann man bei der

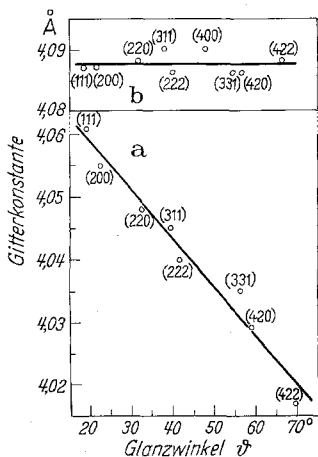


Fig. 1. Mit Zählrohrspectrometer (Cu-K α -Strahlung) gemessene Gitterkonstante als Funktion des Glanzwinkels θ , a) bei tiefenabhängigem Konzentrationsgefälle in Silber-Palladium-Entmischungszone, b) Vergleichsmessung an einem normalen Silberblech

Auswertung der Beugungsdiagramme feststellen, daß 1. die aus den gemessenen Einzelreflexen errechneten Gitterkonstanten abhängig vom Glanzwinkel θ sind (vgl. Fig. 1) und daß 2. die Linien verbreitert sind (vgl. Fig. 2), sofern sich innerhalb der vom Röntgenstrahl erfaßten Schicht die Zusammensetzungen der vorhandenen Mischkristallphasen tiefenabhängig ändern. Betrachtet man den Strahlengang innerhalb eines im Zählrohrspectrometer justierten planparallelen Präparates, so sieht man bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Absorption leicht ein, daß die von den reflektierenden Netzebenen-schichten im äußersten Schichtbereich ausgehenden Strahlen am meisten und die von weiter innen liegenden Bereichen immer weniger zur Bildung einer Interferenzlinie beitragen. Die dabei wirksam werdende (senkrecht zur Probenoberfläche betrachtete) Eindringtiefe ist proportional $\sin \theta$, d. h., mit wachsendem Glanzwinkel werden größere Tiefenbereiche der Probe erfaßt. Ändert sich von der Oberfläche in das Innere der Probe übergehend die Gitterkonstante einer Mischkristallphase monoton, so entsprechen die bei der Entstehung der verschiedenen Röntgenbeugungslinien gebildeten θ -Mittelwerte jeweils den Gitterkonstanten-Mittelwerten der erfaßten Tiefenbereiche. Der beobachtete Effekt der gleichzeitigen Maximumsverlagerung und Verbreiterung der Interferenzlinien ist somit zwanglos erklärt.

Sofern ein Konzentrationsgefälle in einer ausreichend breiten Mischkristallphase erfaßt wird, kann man, wie vor kurzem S. YAMAGUCHI¹⁾ an der Elektronenbeugungsaufnahme einer Palladium-Gold-Legierung, deutlich ein asymmetrisches Profil der verbreiterten Linien feststellen.

In Fig. 1 und 2 werden als Beispiel Ergebnisse aus der Untersuchung einer Silber-Palladium-Entmischungszone ge-

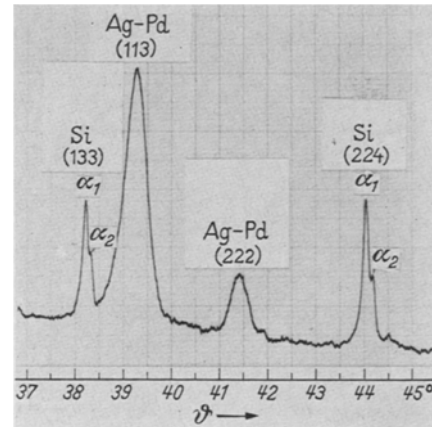


Fig. 2. Verbreiterte Interferenzlinien einer Silber-Palladium-Entmischungszone. Ausschnitt aus dem Zählrohrspectrometerdiagramm (Cu-K α -Strahlung, mit Silizium-Eichlinien)

zeigt. — Es wurde Cu-K α -Strahlung angewandt; die genaue Vermessung der θ -Werte war durch die Eichlinien von zugefügtem Siliziumpulver [Halbleiterqualität] gewährleistet.

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München 8

OTTO EBERSPÄCHER

Eingegangen am 9. März 1962

¹⁾ YAMAGUCHI, S.: Z. analyt. Chem. 184, 412—414 (1961).

Die Kristallstruktur von SnF₄¹⁾ und PbF₄

Mikrokristalline Proben von SnF₄ bzw. PbF₄ wurden durch Einwirkung von F₂-Gas auf SnO (300° C) bzw. PbBr₂ (~400° C) dargestellt. Das Debyeogramm von SnF₄ (Cu-K α -Strahlung) läßt sich tetragonal-innenzentriert indizieren [$a = 4,05$ Å, $c = 7,93$ Å; $Z = 2$ Formeleinheiten pro Zelle; $d_{\text{pyk}} = 4,78^2$], $d_{\text{ro}} = 4,97$ g · cm⁻³. Nach den systematischen Auslöschungen liegt die Raumgruppe $I 4/mmm - D_{2h}^{17}$ vor. Besetzt sind die Punktlagen: 2 Sn in 2(a); 4 F_I in 4(c); 4 F_{II} in 4(e) mit $z_{\text{FII}} \approx 0,245$. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten ist gut. PbF₄ ist nach Pulveraufnahmen mit SnF₄ isotyp.

Zur Überprüfung dieses Strukturvorschlages wurden Einkristalle von SnF₄ und PbF₄ untersucht, die durch Sublimation im F₂-Strom (500° C) erhalten wurden. Die Handhabung der äußerst hygroskopischen Einkristalle ist schwierig; PbF₄-Kristalle reagieren z. B. im Röntgenlicht auch mit über Na-Metall getrocknetem Petroleum unter Zersetzung.

Schwenk-, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen um [100] und [001] (Cu-K α - und Mo-K α -Strahlung) bestätigen den Strukturvorschlag für SnF₄ und die Isotypie mit PbF₄. Nach den Drehkristallaufnahmen um [100] sind die Gitterkonstanten beim SnF₄: $a = 4,048$ Å, $c = 7,930$ Å, und beim PbF₄: $a = 4,247$ Å, $c = 8,030$ Å. Beim SnF₄ ist nach Fourier-Synthesen $z_{\text{FII}} = 0,237 \pm 1$; es ist $R = R' = 0,082$ [100 Reflexe ($h0l$), Mo-K α -Strahlung, die Absorption wurde berücksichtigt]. Mit der Bestimmung von z_{FII} beim PbF₄ sind wir beschäftigt.

Prinzipiell die gleiche Verknüpfung zu „Blättern“ wie beim SnF₄ und PbF₄ liegt in den Verbindungen K₂MgF₄²⁾ und KAlF₄³⁾, wahrscheinlich auch im KGaF₄⁴⁾ vor. Bei diesen Komplexverbindungen werden die „Blätter“ durch die „Kationen“ verbunden. Nach unseren Ergebnissen tritt die Verknüpfung gemäß $\infty [M^{(6)}F_4]^{6-}$ also auch dann noch auf, wenn keine „Kationen“ vorhanden sind; die sonst quasi-oktaedrische Umgebung von M ist hier jedoch deutlich verzerrt [Abstand Sn-F = 2,02 Å (4 $\times$), = 1,88 Å (2 $\times$)].

Die ausführliche Mitteilung der Ergebnisse erfolgt in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Münster/Westf., Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

RUDOLF HOPPE und WOLFGANG DÄHNE

Eingegangen am 2. April 1962

¹⁾ HOPPE, R.: Habil.-Schr. 1958 (Münster/Westf.). — ²⁾ RUFF, O., u. W. PLATO: Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 673 (1904). — ³⁾ Vgl. REMY, H., u. F. HANSEN: Z. anorg. allg. Chem. 283, 277 (1956). — ⁴⁾ BROSET, C.: Z. anorg. allg. Chem. 239, 301 (1938). — ⁵⁾ HOPPE, R., u. B. SCHEPERS: Unveröff. — ⁶⁾ Schreibweise nach F. MACHATSKHI: Mh. Chem. 77, 333 (1947).

Über Oxoterbate(IV): Na_2TbO_3

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an komplexen Fluoriden des vierwertigen Cers^{1a)}, Praseodyms²⁾ und Terbioms^{1b)} interessieren uns entsprechende Oxoverbindungen mit Alkalimetallen. Von diesen sind nur Na_2CeO_3 und Na_3PrO_3 bekannt³⁾; Oxoterbate(IV) wurden noch nicht beschrieben.

Zur Darstellung von Na_2TbO_3 wurden Mischungen von Na_2O_2 und „ Tb_4O_7 “⁴⁾ (Na:Tb = 2:1) unter sorgfältig getrocknetem O_2 (Quarzrohr, Korundschiffchen) erst auf 300° C (4 h), dann auf 400° C (15 h), schließlich auf 450° C (72 h) erhitzt. So dargestelltes Na_2TbO_3 (Ber. Na: 18,2; Tb: 62,8%; gef. 18,3; 18,7%; 62,1; 62,3%) sieht ockerbraun aus und ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Mit Wasser erfolgt sofort Hydrolyse, Mineralsäuren lösen unter O_2 -Entwicklung. Unter trockenem O_2 tritt ab 650° C merkliche thermische Zersetzung ein, und Natriumoxid verflüchtigt sich⁵⁾. Na_2TbO_3 befolgt das Curie-Weiss'sche Gesetz ($\Theta = -68^\circ$); das Moment ist $\mu = 7,6 \mu_B$, entspricht also genau dem beim Cs_3TbF_7 ^{1b)} gefundenen Wert [ber. für TbIV: $7,9 \mu_B$; für TbIII: $9,7 \mu_B$].

Nach dem Debyeogramm (Cu-K_α -Strahlung, Kammerradius 28,6 mm) kristallisiert Na_2TbO_3 wie Na_2CeO_3 und Na_3PrO_3 kubisch mit $a = 4,740 \text{ \AA}$ ($d_{111} = 5,252$; $d_{\text{pyk}} = 5,220 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 4/3 Formeleinheiten pro Zelle) im NaCl-Typ; Na^+ - und Tb^{4+} -Teilchen sind statistisch auf die Plätze des Kationen-Teilgitters verteilt. Für diesen Strukturvorschlag berechnete und geschätzte Intensitäten stimmen sehr gut überein.

Die Darstellung analoger Oxoterbate(IV) der höheren Alkalimetalle ist wesentlich schwieriger; entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Die ausführliche Mitteilung der Ergebnisse erfolgt später in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Münster/Westf., Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

RUDOLF HOPPE und WERNER LIDECHE

Eingegangen am 2. April 1962

¹⁾ HOPPE, R., u. K. M. RÖDDER: Z. anorg. allg. Chem. a) 313, 154 (1961); b) 312, 277 (1961). — ²⁾ HOPPE, R., u. W. LIEBE: Z. anorg. allg. Chem. 313, 221 (1961). — ³⁾ ZINTL, E., u. W. MORAWIETZ: Z. anorg. allg. Chem. 245, 26 (1940). — ⁴⁾ Vgl. GUTH, E. D., u. L. EYRING: J. Amer. Chem. Soc. 76, 5242 (1954). — ⁵⁾ Vgl. KLEMM, W., u. H. J. SCHARF: Z. anorg. allg. Chem. 303, 263 (1960).

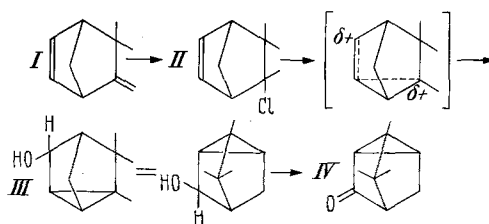
Tricyclenol aus Dehydrocamphen¹⁾

Die Reaktionskinetik der Solvolyse von Dehydronorbornylverbindungen zu Nortricyclol-derivaten ist sehr eingehend untersucht und erörtert worden. Man nimmt an, daß sie über ein resonanzstabilisiertes Carboniumion unter Nachbargruppen-Beteiligung der Doppelbindung verläuft²⁾.

Wir untersuchten, ob die Solvolyse homologer Dehydronorbornyl-derivate nach dem gleichen Reaktionsschema verläuft, wobei wir vom Dehydrocamphen (Camphenen oder Isocamphadien) I ausgingen, das S. NAMETKIN³⁾ erstmalig erhalten hatte, und das wir nach W. TREIBS und I. LORENZ⁴⁾ aus Camphensulton durch thermische Zersetzung darstellten.

Trotz zweier Doppelbindungen addierte Dehydrocamphen I unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen stets nur 1 Mol HCl zum kristallisierten Dehydrocamphen-hydrochlorid II. Bei der Verseifung dieses Hydrochlorids mit Kaliumcarbonat entstand statt Dehydroborneol ein kristallisiertes Tricyclenol III, das durch Chromsäure zu Tricyclenon IV oxydiert wurde.

Die geminalen Methylgruppen von II sind demnach ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf. Die Solvolyse erfolgt genau so wie beim Dehydronorbornylchlorid²⁾ nach folgendem Schema:



Ob Hydrochlorid II und Tricyclenol III in der Endo- oder Exoform vorliegen, konnte noch nicht entschieden werden. Von Dr. R. BORSCHDORF aufgenommene IR-Spektren und im Physikalischen Institut der Universität Leipzig (Prof. LÖSCHE) hergestellte Kernresonanzspektren ergaben bisher keine zusätzlichen Aufschlüsse.

Für eifrige und geschickte Hilfe danke ich Frau I. KEMPTER. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität

W. TREIBS *)

Eingegangen am 13. Dezember 1961

*) Neue Anschrift: Heidelberg, Steigerweg 57.

¹⁾ IV. Mitteilung. — ²⁾ Vgl. z. B. die Literatur-Zusammenstellung in HINE, J.: Reaktivität und Mechanismus in der Organischen Chemie, S. 299, Anm. 12. Stuttgart: Georg Thieme 1960. — ³⁾ NAMETKIN, S., u. A. ZABRODIN: Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1491 (1928); — Chem. Abstr. 37, 5712/8 (1943). — ⁴⁾ TREIBS, W., u. I. LORENZ: Chem. Ber. 84, 666 (1951).

Zur Bildung von Derivaten des Silylphosphins

Durch Umsetzung von LiPR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit Methylchlorosilanen und SiCl_4 wurden organisch substituierte Silylphosphine mit SiCl -Gruppen gewonnen¹⁾. Ihre Bildung ist mit Nebenreaktionen verbunden, wie sich z. B. aus der Umsetzung von SiCl_4 mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Verhältnis 1:4) in Diäthyläther ergibt. Neben erheblichen Mengen $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [identifiziert durch Analyse und Bildung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}-\text{PS}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] wurde das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{SiCl}$, Sdp. 138 bis 142° C Öl-pumpenvakuum, isoliert, während das $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ unter diesen Bedingungen nicht in nennenswerter Ausbeute gefaßt werden konnte. Bei der vorsichtigen Destillation der Umsetzungsprodukte (Unterdruck) waren stets P-haltige Rückstände mit erhöhtem Si-Gehalt (Si-Si-Gruppen) zu beobachten. Ähnliche Erscheinungen, wenn auch nicht so ausgesprochen, treten bei der Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Diäthyläther auf. Diese Verbindung läßt sich am günstigsten herstellen, wenn man das gekühlte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (flüssiges N_2) mit der entsprechenden Menge $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ überschichtet und das Gemisch langsam auf -78°C erwärmt, wobei durch entsprechendes Kühlen für einen langsamen Reaktionsablauf zu sorgen ist. Nach beendeter Umsetzung ist das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vom gebildeten LiCl bei möglichst niedrigem Druck abzudestillieren. Entsprechende Beobachtungen sind bei Versuchen zur Bildung von SiH_3-PH_2 aus LiPH_2 und SiH_3J zu machen. LiPH_2 setzt sich mit H_3SiJ oder SiH_2J_2 in Diäthyläther bevorzugt zu sublimierbaren Produkten um. [Bei niedriger Temperatur wurde aus KPH_2 und SiH_3Br von AMBERGER und BOETERS²⁾ das $(\text{SiH}_3)_3\text{P}$ erhalten]. Auch das rein darzustellende ätherlösliche $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet mit SiH_3J oder SiH_2J_2 nicht das erwartete Silylphosphin. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus SiH_3J und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ohne Überschreiten der Zimmertemperatur) wurde eine weiße, sublimierbare, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, jodhaltige Substanz ($\text{Si}:\text{P} = 1:1$) erhalten, während sich bei der Aufarbeitung des gleichen Umsetzungsproduktes durch Destillation bei Normaldruck (Erwärmen bis auf 100°C) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und ein unlöslicher, nicht sublimierbarer Si-reicher Rückstand ($\text{P}:\text{Si} = 1:4$) bildet. Die Umsetzung mit SiH_2J_2 verläuft ähnlich. Um Material für die Beurteilung dieser Reaktionen zu erhalten, wurden für weitere Umsetzungen Si-Verbindungen mit geringerer Anzahl von SiH -Gruppen und verschiedenen Halogenatomen (Cl, J) herangezogen. Es wurde $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ umgesetzt. Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ bilden sich die Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Ihre Strukturformeln wurden durch quantitativen Abbau mit HBr bewiesen. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches entstehen $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Si-reichere Verbindungen. Das $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ das