

Hiermit erweisen sich die Ergebnisse früherer Untersuchungen<sup>2, 3, 10</sup> als ungenau. In den Alkali-Metallen<sup>3</sup> wurde durch Rückdiffusion ein Maximum in der  $\mu$ -T-Kurve vorgetäuscht. Der Autor versuchte den fiktiven Buckel mit Hilfe quasi-kristalliner Betrachtungen zu erklären. Die erhaltene Gleichung scheint jetzt den Vorgang in flüssigen Metallen weniger genau wiederzugeben. Dagegen stimmt sie formell überein mit der seither von anderen Autoren<sup>11</sup> abgeleiteten Gleichung für Selbstüberführung in festen Metallen.

<sup>11</sup> H. B. HUNTINGTON u. A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids **20**, 76 [1961].

Über die neuen Isotopieüberführungsuntersuchungen wird in einer anderen Arbeit<sup>12</sup> ausführlicher berichtet werden, wobei auch die Phänomenologie diskutiert werden wird.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Statens Råd för Atomforskning finanziell unterstützt. — Herrn Prof. N. RYDE danke ich für freundliches Interesse. Die Herren Ing. M. LÖVENBY und H. OLSSON haben bei den Versuchen mitgewirkt.

<sup>12</sup> A. LODDING, Dissertation, Göteborg 1962.

## Nachweis der Koordinationsänderung bei der Borsäureanomalie

Von G. BECHERER, O. BRÜMMER und G. HERMS

Institut für experimentelle Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Physikalisches Institut der Universität Rostock  
(Z. Naturforschg. **16 a**, 1253–1255 [1961]; eingeg. am 21. September 1961)

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten vor einer Überschätzung der üblichen röntgenographischen Untersuchungsmethode amorpher Stoffe gewarnt worden<sup>1–3</sup>. Die Frage der Genauigkeit der RÖNTGEN-Methode spielt eine Rolle beim Problem der Borsäureanomalie.

Das anomale Verhalten des Glasbildners  $B_2O_3$  bei Zugabe eines Alkalimetalloxydes (wie z.B.  $Na_2O$ ) wurde auf Grund der experimentellen Arbeiten von BISCOE und WARREN<sup>4</sup> auf einen Anstieg der Koordinationszahl des Borions von 3 auf 4 zurückgeführt. Im Gegensatz dazu erklären GRJOTHEIM und KROGH-MOE<sup>5, 6</sup> die Borsäureanomalie durch ein Absinken der Koordinationszahl des Borions von 4 auf 3 bei Zunahme des Alkaligehaltes. Diese Ansicht wird gestützt durch die Beobachtung einer Abstandsverkürzung der BO-Bindung im Li-Boratglas<sup>7</sup> sowie durch die Tatsache, daß selbst die WARRENSchen Intensitätswerte der Na-Boratgläser eine Abstandsverkürzung liefern, wenn die echten Elektronenverteilungsfunktionen FINBAKS<sup>8</sup> verwendet werden.

Eine Wiederholung der WARRENSchen Untersuchungen schien sowohl zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der RÖNTGEN-Methode als auch zur Klärung der strukturellen Probleme angebracht zu sein. Dabei sollten einige Einwände berücksichtigt werden, die gegen die WARRENSchen Arbeiten vorgebracht wurden. An Stelle der von FAJANS und BARBER<sup>9</sup> kritisierten, aus der

Schmelze gezogenen Stäbchenpräparate wurden geschliffene und polierte Plättchen aus normal abgekühltem Glase benutzt. Um dem GRJOTHEIMSchen Einwand (s. Anm.<sup>2, 3</sup>) bezüglich der Unkenntnis des Ionisierungszustandes begegnen zu können, wurde die unabhängige Streukurve nicht wie bei WARREN mit Hilfe der Atomformamplituden der Atome, sondern mit Hilfe der Atomformamplituden der Ionen berechnet.

Es wurden 3 Natriumboratgläser mit 4, 16 und 26 Mol-%  $Na_2O$  untersucht. Der Streuverlauf wurde mit monochromatischer Cu- und Mo-Strahlung in evakuier-ten DEBYE-SCHERRER-Kammern von 57,5 mm Durchmes-ser aufgenommen. Zur Steigerung der Genauigkeit wur-den mehrere Aufnahmen angefertigt (je 3 Aufnahmen mit Cu-Strahlung, bis zu 6 mit Mo-Strahlung) und die Intensitätswerte gemittelt. Bei den Mo-Aufnahmen wurde überdies der gesamte Streuverlauf beider Auf-nahmeseiten herangezogen, ausgenommen die unmittel-bare Umgebung des Präparatschattens. Dieser Gebiete wegen wurden die Plättchenpräparate unter zwei ver-schiedenen Anstellwinkeln (annähernd  $30^\circ$  und  $60^\circ$ ) gegen den Primärstrahl gestellt. Die Aufnahmen wur-den gruppenweise und gemeinsam mit zeitvariierten Schwärzungsskalen unter stets gleichen Bedingungen ent-wickelt. Bei der Schlußmitteilung zeigten sich nur geringe Abweichungen infolge zufälliger Fehler und keine Anzeichen für solche systematischen Fehler, die infolge der Schrägstellung des Präparates beide Auf-nahmeseiten (bzw. Aufnahmen mit verschiedenem An-stellwinkel) in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Dies wäre z. B. der Fall bei unrichtiger Erfassung der Absorption. Die Normierung erfolgte durch Anpassen der Intensitätskurve an die unabhängige Streukurve bei großen Werten der Winkelvariablen  $s$  (bis  $s=17$ ). Bei der Berechnung der Verteilungsfunktionen wurden 3 verschiedene Integrationslängen ( $s=8,2$ ,  $s=10,22$  und  $s \approx 16$ ) zugrunde gelegt.

<sup>1</sup> J. A. PRINS, Z. Naturforschg. **6 a**, 277 [1951].

<sup>2</sup> O. BØRGEN, K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **27**, Nr. 17 [1954].

<sup>3</sup> K. GRJOTHEIM, Glass Industry **4**, 201 [1958].

<sup>4</sup> J. BISCOE u. B. E. WARREN, J. Amer. Ceram. Soc. **21**, 287 [1938].

<sup>5</sup> K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, Naturwiss. **41**, 526 [1954].

<sup>6</sup> K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **27**, Nr. 18 [1954].

<sup>7</sup> K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **29**, Nr. 6 [1956].

<sup>8</sup> CHR. FINBAK, Acta Chem. Scand. **3**, 1279 u. 1293 [1949].

<sup>9</sup> K. FAJANS u. S. W. BARBER, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2761 [1952].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

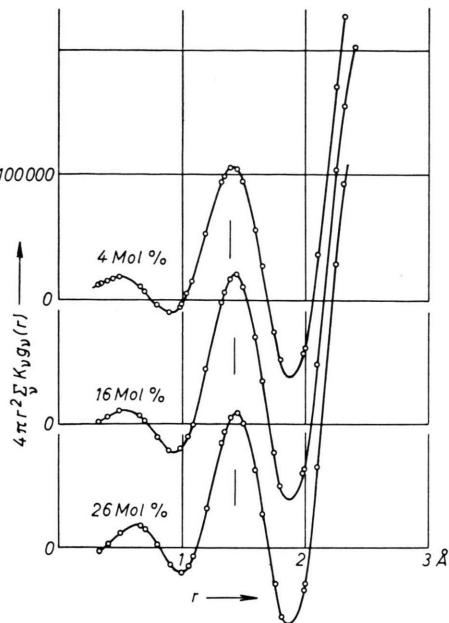


Abb. 1. Die Elektronendichte-Verteilungskurven der 3 Gläser mit 4, 16 und 26 Mol-% Na<sub>2</sub>O bei der Integrationslänge  $s=8,2$ .

reines B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 Mol-% Na <sub>2</sub> O	16 Mol-% Na <sub>2</sub> O	26 Mol-% Na <sub>2</sub> O
1,38 <sup>10, 11</sup> 1,39 <sup>4, 12</sup> Å	1,40 Å	1,43 Å	1,43 Å

Tab. 1. BO-Abstände in Abhängigkeit vom Na<sub>2</sub>O-Gehalt. Die Werte bei 16 und 26 Mol-% Na<sub>2</sub>O sind Mittel aus den Abständen für die verschiedenen Integrationslängen.

Integrationslänge	4 Mol-% Na <sub>2</sub> O	16 Mol-% Na <sub>2</sub> O	26 Mol-% Na <sub>2</sub> O
$s=8,2$	3,1	3,8	3,9
$s=10,22$	(3,4)	3,7	3,7
$s \approx 16$	(3,0)	3,4	3,6

Tab. 2. Koordinationszahlen des Borions in Abhängigkeit vom Na<sub>2</sub>O-Gehalt. Eingeklammerte Werte infolge einer wellenförmigen Störung der Verteilungskurve unsicher.

Das Ergebnis der FOURIER-Analyse ist in Abb. 1 für den Fall der kleinsten Integrationslänge dargestellt. Die ermittelten Abstandswerte sind in Tab. 1, die Werte für die Koordinationszahlen in Tab. 2 zusammengestellt. Beide Tabellen sprechen für den Übergang von einer Dreier- zu einer Viererkordination infolge der Zugabe von Na<sub>2</sub>O. Die WARRENSCHEN Ergebnisse sind demnach reproduzierbar.

Wegen der Überbewertung des Streuverlaufs bei großen  $s$ -Werten (FINBAK<sup>8</sup>) sind die Verteilungskurven

mit größerer Integrationslänge störanfälliger und die aus ihnen ermittelten Werte mit etwas geringerem Gewicht zu belegen. Die Verwendung größerer Integrationslängen erfolgte aus zwei Gründen. Erstens einmal sollte geprüft werden, ob bei Natriumboratgläsern eine höhere Ordnung der Atome im Sinne von RICHTER und Mitarbeitern<sup>13</sup> vorliegen könnte. Dies kann auf Grund der Verteilungskurven (siehe z. B. Abb. 2) ausgeschlossen werden. Zweitens aber sollte der Einfluß der Integrationslänge auf die Werte der Koordinationszahlen untersucht werden.

Bei einer Verdoppelung der Integrationslänge (von  $s=8,2$  auf  $s \approx 16$ ) sind Änderungen des Koordinationszahlwertes von rund 10% zu beobachten, auch wenn keine merklichen wellenförmigen Störungen der Verteilungskurven vorliegen (vgl. z. B. Abb. 2). Diese Ab-

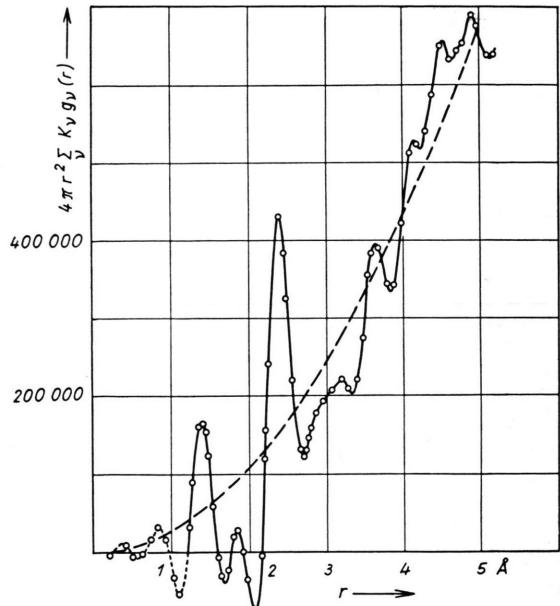


Abb. 2. Die Elektronendichte-Verteilungskurve des Glases mit 26 Mol-% Na<sub>2</sub>O bei der Integrationslänge  $s=15,3$ .

weichungen müssen zum überwiegenden Teile systematischen Fehlern, vor allem dem Abbrucheffekt und der  $s$ -Abhängigkeit der effektiven Elektronenzahlen, zugeschrieben werden. Trotz der Größe der Abweichungen besteht keine Veranlassung, aus diesem Grund den Nachweis einer Koordinationszahländerung als unsicher zu bezeichnen (GRJOTHEIM<sup>2</sup>). Durch die genannten Fehler werden nämlich die Koordinationszahlen aller drei Präparate bei gleicher Integrationslänge etwa in gleichem Maße betroffen. Dagegen sollte der absolute Wert einer einzelnen Koordinationszahl mit Vorsicht beurteilt werden.

Die Verwendung der Atomformamplituden der Ionen an Stelle derjenigen der Atome blieb auf das Ergebnis

<sup>10</sup> F. HERRE u. H. RICHTER, Z. Naturforschg. **12a**, 545 [1957].

<sup>11</sup> M. E. MILBERG u. F. MELLER, J. Chem. Phys. **31**, 126 [1959].

<sup>12</sup> R. L. GREEN, J. Amer. Ceram. Soc. **25**, 83 [1942].

<sup>13</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforschg. **9a**, 390 [1954].

ohne Einfluß. Auch die übrigen vom letztgenannten Autor aufgeführten Fehlerquellen dürften bei sorgfältigem Arbeiten nur geringe Bedeutung haben. So ist z. B. in der vorliegenden Untersuchung die Übereinstimmung der mit Cu-Strahlung einerseits und der mit Mo-Strahlung andererseits aufgenommenen Streukurven

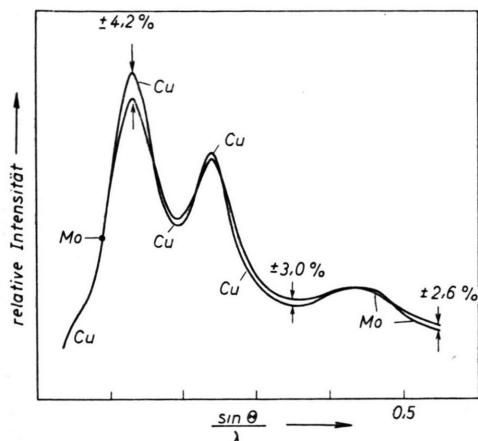


Abb. 3. Die mit Cu-Strahlung und Mo-Strahlung aufgenommenen Streukurven des Glases mit 16 Mol-% (nach Absorptions- und Polarisations-Korrektur).

wesentlich besser als in dem von GRJOTHEIM<sup>3</sup> angeführten Beispiel (siehe Abb. 3).

Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit denen der gleichartigen Untersuchungen von BISCOE und WARREN sowie von GREEN<sup>12</sup> gut überein, so daß eine allzu kritische Einschätzung der Methode nicht am Platze ist. Die Vortäuschung einer Koordinationsänderung durch ein zufälliges Zusammenwirken verschiedener Fehler darf angesichts der drei voneinander unabhängigen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Ein gemeinsamer systematischer Fehler mit einer derartigen Auswirkung (gleichzeitige Vergrößerung der Abstände und der Koordinationszahlen) ist wenig wahrscheinlich. Überdies wäre dann das gleichlautende Ergebnis der von SILVER und BRAY<sup>14</sup> durchgeföhrten magnetischen Kernresonanzmessungen unverständlich. Die zuerst von WARREN beobachtete Koordinationsänderung ist daher als real anzusehen.

Eine ausführliche Darstellung wird in der Zeitschrift „Silikattechnik“ erscheinen.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Institut von Herrn Prof. Dr. MESSERSCHMIDT durchgeföhr, dem wir zu Dank verpflichtet sind. Ferner danken wir Herrn Dr. W. VOGEL, Jena, für die Überlassung der Glasproben und Herrn Dr. H. FIEDLER für wertvolle Anregungen.

<sup>14</sup> A. H. SILVER u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **29**, 984 [1958].

## Diffusion von Kr-85 in ThO<sub>2</sub>

VON HANSJOACHIM MATZKE

Kernchemisches Institut der Technischen Hochschule  
Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. **16 a**, 1255—1257 [1961]; eingeg. am 21. Oktober 1961)

Nachdem in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> die Diffusion der Spaltprodukte J-131 und Xe-133 sowie des Edelgases Rn-222 in ThO<sub>2</sub> untersucht worden war, sollen im folgenden Ergebnisse von Messungen der Diffusion von Kr-85 besprochen werden.

### Material

Das verwendete Thoriumoxydpulver Matthey „Specpure“ wurde vor den Versuchen zur Stabilisierung der Korngröße während 24 h bei 1400 °C (die höchste Versuchstemperatur betrug 1200 °C) vorerhitzt. Die mittlere Korngröße ergab sich bei (der durch die Versuchsergebnisse bestätigten) Annahme kugelförmiger Kristallite aus der Messung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption von Stickstoff nach der BET-Methode (s. Anm.<sup>2</sup>) zu 0,09 μ. Das spektralreine Präparat ent-

hielt als wesentliche Verunreinigungen: Si ~ 3 ppm, Mg und Cu ~ 1 ppm. Alle übrigen Elemente waren spektroskopisch nicht nachweisbar. Die Probe (100 mg) wies nach der Bestrahlung (32 Tage) im Reaktor DIDO eine Aktivität von ca. 2 Curie auf. Nach einer Wartezeit von 17 Monaten waren alle leichtflüchtigen Spaltprodukte zerfallen bis auf Kr-85 (Halbwertszeit 10,3 Jahre). Die Proben (ca. 5 mg) ergaben in 5 cm Abstand eine Strahlenleistung von 0,1 r/h. Die erhaltene Dosis von ca. 10<sup>20</sup> nvt (schnelle Neutronen) führte zu einer dunkelgelben Farbe des Pulvers und diese Verfärbung verschwand selbst bei einer Erhitzung auf 1200 °C während 72 h nicht. Ebenso wie bei den Versuchen<sup>1</sup> mit Xe-133 verlief die Diffusion der Theorie folgend, d. h. der Diffusionskoeffizient war unabhängig von der Versuchszeit (siehe Abb. 2).

### Methodisches

Unter den üblichen Annahmen (homogene Indizierung, Diffusion während Bestrahlung und vor Versuch vernachlässigbar, Gasabgabe vom Festkörper in die Gasphase schnell gegenüber geschwindigkeitsbestimmender Diffusion) ergibt sich als Lösung der Diffusions-

<sup>1</sup> H.J. MATZKE u. R. LINDNER, Z. Naturforschg. **15 a**, 647 [1960], übersetzt als CEA-tr-A 934.

<sup>2</sup> S. BRUNAUER, P. H. EMMET u. E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 [1938].