

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 Punktfehlstellen in verformten Alkalihalogenidkristallen nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Diese Fehlstellen sind bei der plastischen Verformung durch Versetzungswechselwirkung entstanden, ihr Studium vermittelt einen Einblick in die mikrophysikalischen Vorgänge während der Verformung. *J. Cotner* und *J. Weertman* berichteten über die Messung von Versetzungsgeschwindigkeiten in sehr reinem Lithiumfluorid, das durch Schockwellen verformt wurde. Sie fanden Geschwindigkeiten über 10<sup>5</sup> cm/sec.

*D. G. Brandon*, *R. Anderson* und *J. Spreadborough* befaßten sich mit der Abhängigkeit der Fließspannung von Temperatur und Dehnungsgeschwindigkeit in  $\alpha$ -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 Quadrat-zentimeter 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 Durchstrahlungen und Elektronenbeugung Verzwillingungen, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miteinander reagieren, dann wird im Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 könne 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 null-dimensionaler 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 der 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 Ionen-sorten im Reaktionsprodukt genügend voneinander, so ist die Ionensorte 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 Metalloxyden, 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).

tionen in Pulvern. Er gab ein Verfahren zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation von  $\text{UO}_2$  und  $\text{PrO}_{1,5}$  an. In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß große  $\text{UO}_2$ -Teilchen zu  $\text{UO}_{2,33}$  und kleine  $\text{UO}_2$ -Teilchen zu  $\text{UO}_3$  oxydieren; die unterschiedliche Reaktion sei allerdings temperaturabhängig.

*W. Tolksdorf* (Hamburg) zeigte, welchen Einfluß die Teilchengröße auf die Gleichgewichtseinstellung von Festkörperreaktionen hat. Diese spielt bei der Herstellung keramischer Ferrite eine große Rolle. Beim Sintern (ohne Druck) von pulverförmigen Oxydgemischen der Zusammensetzung  $\text{Mg}_2\text{-Y}$  und  $\text{Ni}_2\text{-Y}$  (Y ist eine spezielle Phase im System  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ) steigt mit der Temperatur auch die Dichte des Materials. Oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  gibt die Y-Phase Sauerstoff ab, und es bildet sich mit dem entsprechenden Kation Spinell (im gewünschten Sinn als Verunreinigung). Je dichter das Material, um so weniger rein ist es. Proben mit mehr als 90 % der Röntgendichte haben einen  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt von 0,1 bis 1 %. Beim Abkühlen verläuft die Reaktion reversibel, vollständig aber nur bei feinen Pulvern.

Einen Beitrag zur Kinetik von Reaktionen im festen Zustand pulverförmiger Komponenten gab *W. Komatsu* (Tokio, Japan). Bei der Ableitung seiner Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ging *W. Jander* [2] davon aus, daß der Reaktionspartner i vollständig von der mobilen Phase m des an-

deren umgeben ist. Bei Pulvergemischen jedoch beginnt die Reaktion an den statistisch verteilten Berührungspunkten zwischen i und m, und erst nach längerer Reaktionsdauer ist die Gleichung von *Jander* anwendbar. Die seit *Jander* aufgestellten Gleichungen für Reaktionen im festen Zustand berücksichtigen das nicht. Deshalb schlägt *Komatsu* eine neue Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit vor, die von der Packungsdichte, dem Verhältnis der Radien und der Anzahl beider Pulverpartikel abhängt. Die Gültigkeit der Gleichung wurde an den Reaktionen zwischen  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  sowie zwischen  $\text{CuCl}$  und Si bestätigt.

Bei Reaktionen unter hohen Temperaturen und Drucken sind die apparativen Möglichkeiten von ausschlaggebender Bedeutung. Das gilt besonders für die Diamantsynthese. Bei General Electric erreicht man bereits 200 000 atm und  $5000^\circ\text{K}$ . *P. Cannon* (Schenectady, N.Y., USA) berichtete über die chemische Wirkung von Verunreinigungen durch leichte Atome auf Keimbildung und Wachstum von Diamanten. Durch Stoßwellen (sudden shock collapse) ist die Umwandlung von Graphit in Diamanten oberhalb 50 000 atm und  $2000^\circ\text{K}$  mit folgenden Katalysatoren möglich: Ta, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. Bei diesen hohen Drucken und Temperaturen werden Diffusions- und Transformationsgeschwindigkeit sehr hoch. Mit Nickel geht die Umwandlung wahrscheinlich deshalb so gut, weil es keine stabilen Nitride und Carbide bildet. Daneben war es möglich, erstmals folgende stabile Verbindungen herzustellen:  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ .

[VB 854]

[2] *W. Jander*, Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927) I.

## Antibiotika

Die Tschechoslowakische Medizinische Gesellschaft, die Tschechoslowakische Mikrobiologische Gesellschaft und das Forschungsinstitut für Antibiotika des tschechoslowakischen Gesundheitsministeriums veranstalteten vom 15. bis 19. Juli 1964 in Prag einen Kongreß über Antibiotika. An der Tagung nahmen ungefähr 600 Wissenschaftler, darunter etwa 300 Ausländer, teil. Das wissenschaftliche Programm umfaßte eine medizinische und eine theoretisch-technologische Sektion. Neben den Kurzvorträgen gab es organisierte Diskussionsgruppen und zum Abschluß eine größere „Panel-Diskussion“ über „Grundlagenforschung und praktische Aspekte der Antibiotikaproduktion“.

Aus den Vorträgen:

*L. P. Garrod* (England) vertrat die Meinung, daß die Auffindung fundamental neuer Antibiotika gegen bakterielle Infektionen sehr unwahrscheinlich geworden ist. Die zukünftige Forschung wird sich daher hauptsächlich auf die chemische Modifizierung bereits bekannter Verbindungen konzentrieren. Hier sind, besonders auf dem Penicillin- und Tetracyclinegebiet, schon beachtliche Erfolge erzielt worden. Für wesentlich hielt der Vortragende auch die Erziehung der Ärzte zur fachgerechten Anwendung der Antibiotika. — Die Tagung bestätigte *Garrods* Annahme. Es wurde zwar über einige neue Verbindungen berichtet, doch dürften diese klinisch kaum von Bedeutung sein.

In Zusammenhang mit dem Resistenzproblem untersuchten *G. D. Stewart* und *R. J. Holt* (England) die Inaktivierung von Antibiotika mit  $\beta$ -Lactamring (Penicilline, Cephalosporine) durch bakterielle Enzyme. Man unterscheidet eine Amidase, welche die peptidartig gebundene Phenylelessigsäure des Penicillin G und die Seitenketten einiger anderer Penicillinderivate abspaltet, wobei 6-Aminopenicillansäure (6-Aps) bzw. 7-Aminocephalosporinsäure (7-Acs) entstehen, und eine  $\beta$ -Lactamase (Penicillinase), die den  $\beta$ -Lactamring hydrolytisch öffnet. Gramnegative Bakterien vermögen beide Enzyme zu bilden, während in grampositiven Organismen keine Amidase gefunden wurde. Die Empfindlichkeit der Antibiotika gegen

teilweise gereinigte Amidase hängt von der Struktur der Seitenkette ab und von der Herkunft des Enzyms. Ein Organismus, der  $\beta$ -Lactamase ohne Induktion bildet, ist hochresistent ( $> 500 \mu\text{g/Antibiotikum/ml}$ ). Amidase bewirkt eine geringere Resistenz. Wird keines der beiden Enzyme gebildet, kann der Organismus gegen einige Derivate von 6-Aps und 7-Acs empfindlich sein.

Bald nach der Einführung halbsynthetischer Penicilline wie Methicillin (2.6-Dimethoxybenzamido-penicillinsäure) und Cloxacillin (3-o-Chlorphenyl-5-methyl-4-isoxazolylpenicillin) beobachtete man Stämme von *Staphylococcus aureus*, die gegen diese Verbindungen resistent sind. *M. H. Richmond* (England) untersuchte daher, ob sich die Penicillinase ( $\beta$ -Lactamase), die von den methicillin-resistenten *S. aureus*-Stämmen produziert wird, von dem Enzym aus methicillinempfindlichen Stämmen unterscheidet. Die gereinigten Exopenicillinasen (ins Medium ausgeschiedene Enzyme) resistenten und nicht-resistenter Staphylokokken zeigten in ihrer Wirkung auf Penicillin-G und Methicillin keinen Unterschied. Auch aus weiteren Versuchen muß geschlossen werden, daß die Resistenz nicht auf einer Änderung der Penicillinase beruht.

Britische Autoren haben festgestellt, daß in Gebieten, in denen Tetracycline bei der Tierernährung verwendet werden, ein erhöhter Prozentsatz resistenter *S. aureus*-Stämme auftritt. Dagegen kam *H. Knothe* (Deutschland) auf Grund von Untersuchungen, die sich über 9 Jahre erstreckten, zu folgenden Schlüssen [1]:

1. Der Verzehr von Nahrungsmitteln aus antibiotika-beigefütterten Tieren bringt keine Störung des symbiontischen Gleichgewichts der Mund- und Darmflora mit sich,
2. arzneimittelunempfindliche Bakterienstämme, besonders in der Darmflora, sind nicht vermehrt,
3. eine Allergisierung tritt nicht auf und
4. auch bei Landwirten und Tierhaltern, die ständig mit chlortetracyclin-haltigem Futter und den damit aufgezogenen Tieren umgehen, ist ein Ansteigen tetracyclin-resistenter Bak-

[1] *H. Knothe*, Münchener med. Wschr. 105, 173 (1963).