

ten entspricht. Nach *Bearman* [1] ist der polarographische Diffusionskoeffizient bei gebräuchlichen Depolarisator-Konzentrationen gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten.

Wir bestimmten die Selbstdiffusionskoeffizienten D des TcO_4^- -Ions radiometrisch nach der Kapillar-Methode. Zur Indizierung des langlebigen, β^- -aktiven ^{99}Tc wurde $^{95\text{m}}\text{Tc}$ verwendet, das durch Deuteronenbestrahlung von natürlichem Molybdän entsteht. Die Berechnung erfolgte nach der Beziehung

$$D = 12/t \cdot 4/\pi^2 \cdot \ln(8/\pi^2 \cdot A_0/A_{\text{Kap}}),$$

wobei l die Kapillarenlänge, t die Diffusionsdauer und A_{Kap}/A_0 den Bruchteil der in der Kapillare verbliebenen Aktivität nach der Zeit t bedeuten. Für 10^{-3} M TcO_4^- ergab sich in 1 M NaOH $D = 1,27 \times 10^{-5}$, in 1 M LiCl $D = 1,24 \times 10^{-5}$ cm^2/sec . Der in Abwesenheit von Grundelektrolyt gefundene Selbstdiffusionskoeffizient $D = 1,49 \times 10^{-5}$ cm^2/sec stimmt mit dem nach der Onsagerschen Theorie berechneten Wert nahezu überein. Obgleich die Grundelektrolyte die Selbstdiffusion des TcO_4^- merklich beeinflussen, sind die hierdurch bedingten Änderungen der Elektronenübergänge vernachlässigbar. Zum Vergleich wurde nach der Kapillar-Methode auch die Selbstdiffusion des Perrhenats untersucht (Indizierung mit den Radionukliden ^{186}Re und ^{188}Re). Der für 10^{-3} M ReO_4^- in 1 M NaOH zu $D = 1,27 \times 10^{-5}$ cm^2/sec bestimmte Wert unterscheidet sich nicht von dem unter den gleichen Bedingungen für TcO_4^- gefundenen.

[1] R. J. Bearman, J. phys. Chem. 66, 2072 (1962).

3

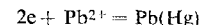
Durch spezifische Adsorption der Reaktionspartner verursachte polarographische Effekte

G. C. Barker und J. A. Bolzan, Harwell, Berks. (England)

Maxima, die bei der Gleichspannungspolarographie auftreten, werden durch die Tangentialbewegung der Oberfläche des Quecksilbertropfens und durch die Strömung der Lösung in der Nähe des Tropfens verursacht. Man hat angenommen, daß die Tangentialbewegung durch Unterschiede in der Oberflächenspannung zustandekommt, deren Ursache Ungleichmäßigkeiten im Grenzflächenpotential sind. Diese wiederum entstehen durch die endliche elektrische Leitfähigkeit der Lösung und durch den nicht-sphärischen Fluß des Diffusionsstromes in der den abgeschirmten Tropfen umgebenden Lösung. Diese Erklärung vermag aber weder das Auftreten scharfer Maxima zu deuten, noch die vielfach zu beobachtende Tendenz zur Erhöhung der Maxima bei steigender Elektrolytkonzentration. Beides läßt sich jedoch erklären, wenn man den Einfluß berücksichtigt, den die spezifische Adsorption eines Reaktionspartners auf den Verlauf der Elektrokapillarkurve hat. Wird die oxydierte oder reduzierte Form des Depolarisators an der Grenzfläche Elektrode/Lösung stark adsorbiert, so bekommt die Elektrokapillarkurve beim Halbwellenpotential einen scharfen Knick. Dadurch wird die Änderungsgeschwindigkeit der Oberflächenspannung in der Nähe des Halbwellenpotentials beeinflusst, und die Strömung wird hier besonders stark, was zu einem Maximum führt. Die Höhe des Maximums wächst mit der Elektrolytkonzentration, wenn der integrale Adsorptionskoeffizient exponentiell mit der Anionenkonzentration steigt. Natürlich können Ungleichmäßigkeiten des Grenzflächenpotentials auch neben der spezifischen Adsorption Maxima hervorrufen. Scharfe Maxima treten auch in Lösungen sehr hoher Leitfähigkeit auf, wenn Unterschiede in der Oberflächenspannung vorhanden sind. Diese können die Folge von Konzentrationsgradienten an der Tropfenoberfläche sein, die durch eine nicht-sphärische Symmetrie bei der Diffusion der oxydierten und reduzierten Formen des Depolarisators entstehen.

Bei anorganischen Depolarisatoren ist die spezifische Adsorption weitgehend auf Schwermetallionen beschränkt. Sie

ist besonders in Halogenid-Elektrolyten ausgeprägt. Ungefähre Werte für die Adsorptionskoeffizienten in der Nähe des Halbwellenpotentials lassen sich aus Änderungen der Wellenhöhe in der Wechsell Spannungspolarographie ermitteln. Am besten eignet sich aber die Resonanzfrequenz-Polarographie zur Untersuchung der spezifischen Adsorption anorganischer Depolarisatoren, da man hier bei kleinen Depolarisator-Konzentrationen und mit Lösungen messen kann, die das adsorptionsfördernde Anion in so geringer Menge enthalten, daß es das Halbwellenpotential nicht beeinflusst. Derartige Messungen zeigten, daß Blei aus Perchlorsäure-Lösungen, die kleine Mengen Bromid- oder Chlorid-Ionen enthalten, als PbX^+ und PbX_2 adsorbiert wird, und daß spezifisch adsorbierte Halogenid-Ionen den Ladungsübergang



beträchtlich katalysieren.

4

Neue Verbindungen zwischen Lithiumoxyd und Europiumoxyd

H. Bärnighausen, Freiburg

Die Verbindung LiEu_3O_4 wurde eingehend untersucht. Zur Darstellung eignet sich die Reduktion von $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ mit LiH oder die Umsetzung von Eu_2O_3 mit LiH in einer LiCl-Schmelze. Das zweite Verfahren führt beim Abdampfen des LiCl im Hochvakuum (600°C) zu Einkristallen, mit deren Hilfe aus Weißenberg- und Präzessionsdiagrammen folgende Kristalldaten abgeleitet wurden:

Rhombisch; $a = 11,565 \text{ \AA}$, $b = 11,535 \text{ \AA}$, $c = 3,480 \text{ \AA}$;
Raumgruppe Pbnm ; $Z = 4$; $\rho_R = 7,539 \text{ g cm}^{-3}$.

Die analytisch gefundene Formel LiEu_3O_4 , nach der in der Formeleinheit zwei Eu^{2+} -Ionen enthalten sein müssen, findet eine indirekte Bestätigung in der isotypen Verbindung $\text{LiSr}_2\text{EuO}_4$, die aus den stöchiometrisch erforderlichen Mengen LiEuO_2 und SrO bei 700°C entsteht (Gitterkonstanten: $a = 11,611 \text{ \AA}$, $b = 11,540 \text{ \AA}$, $c = 3,4846 \text{ \AA}$).

Beim Erhitzen von LiEu_3O_4 an Luft bildet sich neben Eu_2O_3 (C-Form) die Verbindung LiEuO_2 . Diese tritt in zwei Modifikationen auf, die beide in reiner Form durch Umsetzung von Eu_2O_3 mit Li_2O unter geringfügiger Abwandlung der Reaktionsbedingungen zugänglich sind.

Die Kristalldaten der rhombischen Modifikation wurden früher mitgeteilt [1]. Die monokline Modifikation kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit den Gitterkonstanten $a = 5,6815 \text{ \AA}$, $b = 5,9885 \text{ \AA}$, $c = 5,6221 \text{ \AA}$, $\beta = 103,17^\circ$ ($Z = 4$, $\rho_R = 6,807 \text{ g cm}^{-3}$).

[1] H. Bärnighausen, Acta crystallogr. 16, 1073 (1963).

5

Über ternäre Verbindungen und feste Lösungen im System Calciumoxyd/Phosphor(V)oxyd/Bor(III)oxyd

Helmut Bauer, Karlsruhe

Das ternäre System $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ wurde bisher nur im Hinblick auf die Bildung und Eigenschaften von Gläsern untersucht. Nach eigenen, im wesentlichen auf die CaO-Ecke beschränkten Untersuchungen existieren zwei inkongruent schmelzende ternäre Verbindungen, denen die Formeln $15\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [1] und $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [2] zukommen. Stabilität der ersten Verbindung ist nur zwischen etwa 1300 und 1400°C gegeben, diese kann aber durch Ab-

[1] H. Bauer, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Karlsruhe, 1963.

[2] H. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 337, 183 (1965).

schrecken metastabil erhalten werden. Die Struktur für $15 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3$ ist nicht bekannt; aus Pulveraufnahmen ist jedoch auf eine weite Verbreitung des Typs zu schließen: isostrukturelle Phasen mit größerem Stabilitätsbereich und einer gewissen Phasenbreite finden sich in den Systemen $\text{SrO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$, und Verbindungen des Typs $6 \text{ MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni}$) zeigen ähnliche Pulverdiagramme. $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ kristallisiert hexagonal und ist ein Glied einer isotypen Reihe $2\text{MO} \cdot \text{X}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, von der bisher die Verbindungen mit $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{X} = \text{P, As}$ dargestellt werden konnten. Neben den ternären Verbindungen wurden im System $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ zwei Bereiche fester Lösungen gefunden, die strukturell dem Apatittyp [1] und dem Typ des β -Tricalciumphosphats [3] zuzuordnen sind. Den festen Lösungen mit Apatitstruktur liegt eine kombinierte Substitution (von BO_4^{5-} für PO_4^{3-} -Gruppen) und Addition (Eintritt von B^{3+} auf Zwischengitterplätze und von gegebenenfalls zusätzlich eingebrachtem O^{2-} auf die zweizähligen Punktlagen des Apatitgitters) zugrunde, während die festen Lösungen mit β -Tricalciumphosphat-Struktur nach einem reinen Additionsmechanismus gebildet werden. Beide Typen fester Lösungen finden sich wiederum auch in anderen Systemen $\text{MO}/\text{X}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$, Apatite mit $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{X} = \text{P, As}$ sowie mit $\text{M} = \text{Ca}$ und $\text{X} = \text{V}$; der zweite Typ findet sich noch im System $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$.

[3] H. Bauer, Neues Jb. Mineralog., Abh. 102, 68 (1964).

6

Optische Untersuchungen zur Grenzflächenchemie von Germanium und Silicium

K. H. Beckmann, Hamburg

Bei der Reflexion von polarisiertem Licht an der mit einer dünnen Schicht bedeckten Oberfläche eines Festkörpers hängt der Polarisationszustand des Lichtes u. a. von der Dicke und vom Brechungsindex der Deckschicht ab. Beide Daten lassen sich daher durch Messungen des Polarisationszustandes des reflektierten Lichtes bestimmen, wobei besonders die Ermittlung sehr kleiner Schichtdicken ($d < 100 \text{ \AA}$) mit hoher Genauigkeit erfolgen kann. Auf diese Weise wurde während der Abscheidung von Kupfer aus einer Elektrolytlösung das Wachsen einer Cu-Schicht auf der Germaniumoberfläche verfolgt. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich während der anodischen Auflösung von p-Germanium in einem schwach alkalischen Elektrolyten mit Leitsalz bei bestimmten Potentialen reversible Deckschichten, vermutlich GeO_2 , bilden.

Bei chemischen Reaktionen zwischen einer Halbleiteroberfläche und dem umgebenden Medium verbleiben Teile der Reaktionsprodukte häufig in Form von sehr dünnen Schichten auf der Oberfläche des Halbleiters. Nach einem von Harrick angegebenen Verfahren [1] läßt sich das IR-Spektrum, und damit die chemische Zusammensetzung solcher Schichten bestimmen, wenn man den IR-Strahl durch Totalreflexion die Reaktionsschicht 100-mal und mehr durchlaufen läßt. Auf diese Weise konnte das IR-Spektrum von 15 \AA dicken GeO_2 -Schichten auf Ge aufgenommen sowie die chemische Konstitution von Oberflächenschichten bestimmt werden, die sich in verschiedenen Ätzlösungen auf Germanium bilden.

Bestrahlt man in dieser Anordnung die in einen Elektrolyten getauchte Probe mit Gleichlicht und legt zwischen Probe und Gegenelektrode eine Wechselspannung von 13 Hz (Arbeitsfrequenz des IR-Spektrometers), so wird lediglich der Anteil des Detektorsignales registriert, der der Änderung der IR-Absorption mit der elektrochemischen Wechselelektrode entspricht. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn die Zahl der absorbierenden Teilchen sich mit der elektrochemischen Polarisation ändert. Auf diese Weise wurden die IR-Spektren von freien Elektronen und Defektelektronen in der Raum-

[1] N. J. Harrick, Physic. Rev. 125, 1165 (1962).

ladungsrandschicht unmittelbar unter der Halbleiteroberfläche gemessen, und daraus die Änderungen der Dichten dieser Träger mit der elektrochemischen Polarisation berechnet.

7

Zum Wirkungsmechanismus des Antibiotikums Chromomycin

W. Behr, K. Koschel und G. Hartmann, Würzburg

Das Antibiotikum Chromomycin ist ein sehr wirksamer Inhibitor der DNS-abhängigen Nucleinsäuresynthese [1]. Vergleichende Versuche ergaben, daß es die DNS-abhängige RNS-Synthese in vitro ebenso stark hemmt wie Actinomycin. Für diese Wirkung sind die glykosidisch gebundenen Chromosereste im Molekül wesentlich. Bei stufenweisem Abbau der Zuckerreste beobachtet man eine beträchtliche Abnahme der Hemmwirkung. Der zuckerfreie Rest zeigt unter den gewählten Bedingungen keine Wirkung auf die RNS-Synthese.

Chromomycin reagiert wie Actinomycin mit DNS unter Veränderung des Absorptionsspektrums (Verschiebung des Maximums im sichtbaren Bereich um etwa $25 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellenlängen). Dies spricht dafür, daß auch bei diesem Antibiotikum die Wirkung auf einer Blockierung der DNS beruht. Die durch die spektrale Verschiebung angezeigte Assoziation verläuft allerdings wesentlich langsamer als beim Actinomycin. Die scheinbare Aktivierungsenthalpie beträgt etwa 7 kcal/Mol . Ist das Antibiotikum im Überschuß vorhanden, so binden im Mittel 29 Nucleotide der DNS ein Molekül Chromomycin. Beim Actinomycin beträgt das Verhältnis 11:1.

Im Gegensatz zum Actinomycin [2] assoziiert Chromomycin nicht nur mit DNS und Apyrimidinsäure, sondern auch mit Apurinsäure und Transfer-RNS (t-RNS). Allerdings ist das Spektrum dieser Assoziate verschieden von dem mit DNS. Bei einem Chromomycinüberschuß binden schon drei Nucleotide der t-RNS ein Chromomycinmolekül. Auf die enzymatische Aminoacylierung der t-RNS mit Arginin hat das Antibiotikum keinen Einfluß. Freie Nucleoside und Nucleotide bewirken in vergleichbarer Konzentration keine Veränderung des Chromomycinspektrums.

[1] G. Hartmann, H. Goller, K. Koschel, W. Kersten u. H. Kersten, Biochem. Z. 341, 126 (1964).

[2] M. Liersch u. G. Hartmann, Angew. Chem. 77, 731 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 707 (1965).

8

Experimente zur Dokumentation in der Chemie

G. Bergerhoff, Bonn

Am Beispiel der Bibliographie eines sehr speziellen Arbeitsgebietes wird gezeigt, daß die Forderung nach Vollständigkeit die Zahl der zu lesenden Zeitschriften sehr schnell ansteigen läßt. Das Informationsgut muß daher komprimiert werden. Eine Auflösung der Publikationen in Worte und deren Sortierung nach wichtigen und unwichtigen Begriffen kann von Datenverarbeitungsmaschinen übernommen werden. Diese übernehmen auch die Beantwortung von Anfragen durch logische Verknüpfung der gespeicherten Begriffe und weisen dem Fragesteller den Weg zum Original, ohne ihn die Komprimierung des Informationsgutes spüren zu lassen.

Ein willkürlich herausgegriffenes Versuchsmaterial von ca. 10000 Worten in 36 Veröffentlichungen wurde mit einem Programm des Deutschen Rechenzentrums aufgearbeitet. Es gelingt, mit Hilfe eines kumulierend aufgestellten Thesaurus Synonyme, fremdsprachige Worte, chemische Formeln, konjugierte und deklinierte Worte auf ihre Grundformen zurückzuführen, unwichtige Worte auszuschneiden und eine Kompression auf ca. 10 % zu erreichen. Die relativ häufigen Homonyme werden in allen ihren Bedeutungen aufgenommen. Der Antwortenballast ist bei detaillierten Fragen gering, bei allgemeineren Fragen anregend. Ein logisch aufgebautes, den