

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

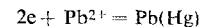
Durch spezifische Adsorption der Reaktionspartner verursachte polarographische Effekte

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 Wechsellspannungspolarographie 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).