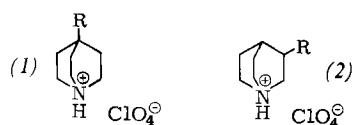


Tabelle 1. pK_a -Werte von 4- und 3-substituierten Chinuclidiniumperchloraten (1) bzw. (2) in Wasser bei 25°C. Mittlere Abweichung vom Mittelwert $\pm 0,3\%$.



R	(1) pK_a	(2) pK_a
C(CH ₃) ₃	11.07	11.02
CH(CH ₃) ₂	11.02	—
H	10.96	10.96
C ₂ H ₅	10.95	10.94
CH ₃	10.88	10.91
COCH ₃	9.45	9.67
COOC ₂ H ₅	9.44	9.40
CN	8.07	7.81

b) Die Unterschiede der pK_a -Werte der Alkylderivate sind zwar klein, aber signifikant, und zwar sowohl in der 4- als auch in der 3-Reihe (2). Der elektronenstoßende +I-Effekt nimmt in der erwarteten Reihenfolge $CH_3 < C_2H_5 < (CH_3)_2CH < (CH_3)_3C$ zu.

c) In 4- und in 3-Stellung ist die Methylgruppe elektronenziehend relativ zu Wasserstoff. Innerhalb der Fehlergrenze verhält sich die Äthylgruppe wie Wasserstoff.

d) Der Umstand, daß die Acetylgruppe in 4-Stellung stärker elektronenziehend wirkt als in 3-Stellung, bestätigt die Überlegenheit des Feldmodells des induktiven Effektes^[5, 6]. Offenbar sind der direkte Abstand und die Orientierung des Substituenten-Dipols zum Stickstoffatom ausschlaggebend und nicht die Kettenlänge.

Zwischen 15 und 35°C sind die Unterschiede der pK_a -Werte von Chinuclidiniumperchlorat und dessen 4-Methyl- und 4-Isopropylderivat nahezu konstant. Der Beitrag des 4-Substituenten zur freien Dissoziationsenthalpie erfolgt somit über das Enthalpieglied^[7].

Die pK_a -Werte der 4-substituierten Chinuclidiniumperchlorate (1) ergeben eine lineare Korrelation mit den polaren Substituentenkonstanten σ^* von Taft^[8] (Korrelationskoeffizient $r = 0,9978$), sofern man Wasserstoff ausnimmt. Die Sonderstellung des Wasserstoffs (vgl. c) ist unklar. Es ist daher ratsam, eine der Hammett-Gleichung analoge lineare Freie-Energie-Beziehung der Form

$$pK_a^{(CH_3)} - pK_a^{(R)} = \rho\sigma$$

auf den pK_a -Wert von 4-Methylchinuclidiniumperchlorat zu beziehen.

Eingegangen am 6. Dezember 1972 [Z 779]

[1] Vgl. Dissertation W. D. Treffert, Universität Basel 1969.

[2] J. Palaček u. J. Hlavatý, Z. Chem. 9, 428 (1969).

[3] W. Eckardt, C. A. Grob u. W. D. Treffert, Helv. Chim. Acta 55, 2432 (1972); C. A. Grob, W. Simon u. W. D. Treffert, ibid. 55, 2439 (1972).

[4] C. A. Grob u. J. Zergényi, Helv. Chim. Acta 46, 2658 (1963).

[5] C. A. Grob, E. Renk u. A. Kaiser, Chem. Ind. (London) 1955, 1223.

[6] L. M. Stock, J. Chem. Educ. 49, 400 (1972).

[7] G. V. Calder u. T. J. Barton, J. Chem. Educ. 48, 338 (1971).

[8] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New York 1956, S. 556.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reaktionskinetische Untersuchungen an anodisch erzeugten Oxidschichten auf Niob und Tantal

Von K. E. Heusler^[*]

Auf Niob und Tantal lassen sich durch anodische Oxidation in Elektrolytlösungen porenfreie Oxidschichten mit gleichmäßiger Dicke zwischen etwa 50 Å und 0,5 µm erzeugen. Das Oxidgitter ist stark gestört und hat die Zusammensetzung $M_2O_{5(1-x)}$. Der Sauerstoffüberschuß beruht auf Sauerstoffleerstellen, deren Konzentration einige Prozent der vorhandenen Sauerstoffplätze erreichen kann.

Die Leerstellenkonzentration wird durch Auflösung von Sauerstoff in der Metallunterlage erhöht und durch Reaktion der Leerstellen mit Sauerstoff aus der Atmosphäre erniedrigt. Unterhalb 400°C ändern sich dabei die Dicke der Schicht und die Kristallinität nicht.

Zur Untersuchung dieser Reaktionen wurde ausgenutzt, daß die anodisch erzeugten Oxide auf Niob und Tantal

Störstellenhalbleiter^[1, 2] sind, deren Elektronenleitfähigkeit ein Maß für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist. Die Elektronenleitfähigkeit der Oxidschichten auf Niob steigt bei jeweils konstanter Meßtemperatur nach mehrstündigem Erwärmen auf Temperaturen zwischen 100 und 250°C um bis zu neun Zehnerpotenzen an. Dieser Effekt ist nur zum Teil auf die Erhöhung der Leerstellenkonzentration zurückzuführen; der andere Teil beruht auf der Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Elektronenleitfähigkeit mit wachsender Leerstellenkonzentration. In gewissen Bereichen bleibt diese Aktivierungsenergie jedoch konstant. Dort zeigen die Messungen, daß die Leerstellenkonzentration im Oxid mit konstanter Geschwindigkeit ansteigt. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei die Phasengrenzreaktion des Durchtritts von Sauerstoff aus dem Oxid in das Niob^[3].

Die Reaktion der Sauerstoffleerstellen im Nioboxid mit Sauerstoff wird ebenfalls durch die Phasengrenzreaktion bestimmt. Die Geschwindigkeit ist proportional dem Sauerstoffdruck und proportional dem Quadrat der Leerstellenkonzentration. Es wird als Mechanismus vorgeschlagen, daß in einem ersten, schnellen Schritt ein Sauerstoffmolekül eine Leerstelle an der Oberfläche besetzt und

[*] Prof. Dr. K. E. Heusler
Selbständige Abteilung Korrosion der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Robert-Koch-Straße 42
und Sonderforschungsbereich 126 Göttingen-Clausthal

in einem zweiten, langsamen Schritt durch Reaktion einer zweiten Leerstelle mit dem Zwischenprodukt unter Bruch der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung zwei normale Sauerstoffionen entstehen.

Die Reaktion zwischen Sauerstoffleerstellen in anodisch erzeugtem Tantaloxid und Sauerstoff wurde mit einer Quarzfrequenzwaage verfolgt^[2]. Die Frequenz eines Schwingquarzes nimmt proportional der Massenbelegung ab^[4]. Die Quarze wurden beidseitig mit einer teilweise anodisch oxidierten Tantalschicht belegt. Die Meßgenauigkeit war rund $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Leerstellen wurden durch Erwärmen der Probe im Vakuum erzeugt. Die nach Zutritt von Sauerstoff beobachtete Kinetik der Massezunahme ist charakteristisch für eine Reaktion, deren Geschwindigkeit bei geringen Sauerstoffdrücken und für kurze Zeiten nach dem Sauerstoffzutritt durch die Phasengrenzreaktion, bei hohen Sauerstoffdrücken und nach langen Zeiten durch

die Diffusion der Leerstellen im Oxid bestimmt wird. Die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion ist proportional dem Sauerstoffdruck. Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Leerstellenkonzentration spricht qualitativ dafür, daß die Reaktion des Sauerstoffs mit Sauerstoffleerstellen im Tantaloxid und im Nioboxid dem gleichen Mechanismus folgt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 7. Dezember 1972] [VB 363]

[1] D. Stütze u. K. E. Heusler, Z. Phys. Chem., N.F. 65, 201 (1969).

[2] P. Schulze u. K. E. Heusler, unveröffentlicht.

[3] K. E. Heusler u. P. Schlüter, Werkst. Korros. 20, 195 (1969); Z. Phys. Chem., N.F. 69, 140 (1970); P. Schlüter, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.

[4] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 206 (1959).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Der IR-Spektroskopie von Nucleinsäuren ist eine Übersicht von G. P. Zhizhina und E. F. Oleinik gewidmet. Der Artikel befaßt sich mit IR- und Raman-Daten für DNA und RNA sowie deren Komponenten, speziell mit der Zuordnung von IR-Banden zu den Schwingungen der einzelnen Bindungen. Eine Näherung zur theoretischen Behandlung der Normalschwingung des Nucleinsäurerüsts wird beschrieben. Die Autoren erläutern, wie man aus der IR-Spektroskopie Erkenntnisse über die Wechselwirkungen der heterocyclischen Basen, über die Sekundärstruktur von Nucleinsäuren sowie ihre Wechselwirkungen mit Proteinen, Metallionen und einigen biologisch aktiven Substanzen gewinnen kann. [Infrared Spectroscopy of Nucleic Acids. Russ. Chem. Rev. 41, 258–280 (1972); 218 Zitate]

[Rd 589–Q]

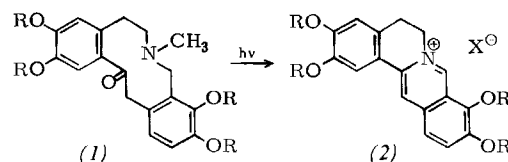
Über Enzyme, die an anorganischen Trägern unlöslich verankert sind, berichtet eine Zusammenfassung von H. H. Weetall und R. A. Messing. In Wasser unlösliche Enzym-Derivate haben den Vorteil, daß man sie suspendiert oder als Säule verwenden und dem Reaktionsgemisch ebenso leicht zusetzen wie wieder daraus entfernen kann. Außerdem können sie wiederholt benutzt werden. Man gewinnt solche Derivate, indem man Enzyme an Trägersubstanzen adsorbiert oder kovalent bindet. Die Arbeit beschreibt die dafür bekannten Methoden, gibt einen Überblick über die verwendeten Träger und verzeichnet die Eigenschaften einiger so gewonnener Präparate. [Insolubilized Enzymes on Inorganic Materials. Chem. Biosurfaces 2, 563–595 (1972); 101 Zitate]

[Rd 549–G]

Wechselwirkungen zwischen normalen und malignen Zellen sind das Thema einer Zusammenfassung von L. Weiss. Sie beschreibt die Natur der Zelloberfläche, die Vorgänge beim Zellkontakt und im Anschluß daran an der Zelloberfläche und im Zellinneren sowie schließlich die Wechselwirkungen mit malignen Zellen, die einerseits für das Phänomen der Metastase, andererseits aber auch für die Tumor-Resistenz dank Beseitigung der malignen Zellen durch die Lymphocyten des Wirtsorganismus verantwortlich zu sein scheinen. [Interactions between Normal and Malignant Cells. Chem. Biosurfaces 2, 377–447 (1972); 372 Zitate]

[Rd 557–G]

Die photochemische Synthese von Isochinolin-Alkaloiden besprechen T. Kametani und K. Fukumoto in einer Übersicht. Photolytische elektrocyclische Reaktionen werden u. a. zur Synthese von Aporphin-, Protoberberin- und Benzophenanthridin-Alkaloiden herangezogen. Interessant ist ferner die photochemische transannulare Reaktion, durch die man von der Protopin- (1) in die Berberin-



Reihe (2) gelangt. Die Autoren befassen sich außerdem mit der Photo-Pschorr-Reaktion (u. a. Synthese von Alkaloiden der Benzyl- und Phenäthyl-isochinolin-Reihe) und der photolytischen Cyclodehydrohalogenierung (u. a. Synthese von Aporphin-, Morphinandienon-, Proaporphin- und Amaryllidaceae-Alkaloiden). [Photochemical Synthesis of Isoquinoline Alkaloids. Accounts Chem. Res. 5, 212–219 (1972); 42 Zitate]

[Rd 600–L]