

Marburger Chemische Gesellschaft

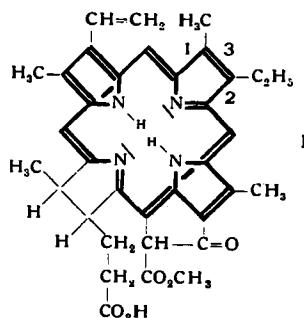
am 5. Dezember 1958

HANS KUHN und WALTER HUBER, Marburg/L.: *Lichtabsorption der Porphine und cis-Polyene*.

Das Elektronengasmmodell erlaubt, Lage und Oszillatorenstärke der Absorptionsbanden der Porphine, des Bakteriophäophytins und der Phthalocyanine zu ermitteln^{1, 2}). Bei der Ermittlung der Oszillatorenstärken ist ein Feldeffekt zu berücksichtigen, der darauf beruht, daß beim Einstrahlen im Bereich einer Bande an den Elektronen, die für diese Bande maßgebend sind, neben dem Feld der Lichtwelle ein Feld angreift, das durch Polarisation der übrigen Elektronen des Moleküls im Feld der Lichtwelle erzeugt wird.

Von Dale³) wurde darauf hingewiesen, daß die auf Grund des Elektronengasmmodells zu erwartenden höheren Übergänge der Polyene teilweise nicht beobachtet werden. Beispielsweise erwartet man im Fall von 9,9'-cis-β-Carotin neben der Hauptbande einen Übergang vom elften (dem höchsten besetzten) Niveau in das dreizehnte Niveau und einen Übergang vom zehnten in das zwölfe Niveau, beobachtet aber nur eine Bande, die man nach Dale dem erstgenannten Übergang zuzuschreiben hat. Die Diskrepanz kann auf den erwähnten Feldeffekt zurückgeführt werden, der bewirkt, daß die Oszillatorenstärke des zuletzt genannten Übergangs praktisch null ist.

Das Phäophorbid von Chlorophyll a



kann durch keine unpolare Grenzstruktur, in welcher die Bindungen 1 und 2 als Doppelbindungen erscheinen, dargestellt werden; diese Bindungen stehen daher Einfachbindungen näher als

¹⁾ H. Kuhn u. W. Huber, *Helv. chim. Acta*, im Erscheinen.

²⁾ H. Kuhn, diese Ztschr. 71, 93 [1959].

³⁾ J. Dale, *Acta chem. scand.* 11, 265 [1957].

Doppelbindungen. Es ist somit zu erwarten, daß das Molekül ein Verhalten zeigt, das zwischen dem Verhalten von Bakteriophäophytin steht, bei dem die Doppelbindung 3 hydriert ist (Modell A) und dem Verhalten, das sich auf Grund des verzweigten Elektronengasmodells ergibt, falls man sich das Elektronengas über das in I kräftig dargestellte verzweigte System erstreckt denkt (Modell B), und es ist vorauszusehen, daß das Molekül dem Modell A näher steht als dem Modell B. Nach dem verzweigten Elektronengasmodell liegt bei Zugrundelegung von Modell A das Absorptionsmaximum, das dem Übergang $a \rightarrow d$ entspricht⁴⁾, bei $790 \text{ m}\mu$ (12700 cm^{-1}), bei Zugrundelegung von Modell B bei $645 \text{ m}\mu$ (15500 cm^{-1}). Es tritt also beim Übergang von Modell A zu Modell B eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um $\Delta\tilde{\nu} = 2800 \text{ cm}^{-1}$ nach größeren Wellenzahlen auf. Für den Übergang von Bakteriophäophytin nach Phäophorbid a ist, da Phäophorbid a dem Modell A näher steht als dem Modell B, eine Verschiebung des Maximums um etwa $1/s\Delta\tilde{\nu} = 900 \text{ cm}^{-1}$ nach größeren Wellenzahlen zu erwarten, also von 13300 cm^{-1} (Wellenzahl des Maximums der in Bakteriophäophytin beobachteten langwelligsten Bande) nach 14200 cm^{-1} (Wellenzahl des Maximums der in Phäophorbid a erwarteten langwiggsten Bande) oder von $750 \text{ m}\mu$ nach $690 \text{ m}\mu$. Entsprechend ist im Fall von Übergang $b \rightarrow d$ $1/s\Delta\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$; im Fall von Übergang $a \rightarrow c$ $1/s\Delta\tilde{\nu} = -2100 \text{ cm}^{-1}$; im Fall von Übergang $b \rightarrow c$ $1/s\Delta\tilde{\nu} = -3000 \text{ cm}^{-1}$. Es folgen die in der Tabelle (Zeile 3) gegebenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Phäophorbid a, welche mit den experimentellen Werten (Zeile 4) überraschend gut übereinstimmen

	$a \rightarrow d$	$b \rightarrow d$	$a \rightarrow c$	$b \rightarrow c$
Bakteriophäophytin, beob.	750	525	384	357
Phäophorbid a, berechnet	700	520	420	400
Phäophorbid a, beob.	667	532	410	370

(Werte in $\text{m}\mu$). Die Oszillatorenstärken der beobachteten Banden entsprechen den theoretischen Erwartungen. Eine weitere schwache Bande liegt bei $500 \text{ m}\mu$; sie entspricht nach dem betrachteten Modell dem Übergang eines Elektrons aus einem Zustand geringerer Energie aber gleicher Symmetrie wie c nach Zustand d; der Übergang ist im Fall von Bakteriophäophytin verboten, nicht aber im Fall des betrachteten verzweigten Systems. Die gegebene Deutung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Fluoreszenz-polarisationsmessungen⁵).

[VB 156]

⁴⁾ Die Zustände a, b, c, d entsprechen den in Zitat 2, Abb. 10 gegebenen Zuständen.

⁵⁾ J. C. Goedheer, Proefschrift, Nijmegen 1957, insbes. S. 29.

Rundschau

Optische Methoden zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Das Isotopenverhältnis von H/D, $^3\text{He}/^4\text{He}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, sowie mehreren Isotopen von Hg, Pb ebenso wie $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}/^{238}\text{U}/^{239}\text{U}$ u. a. läßt sich bei nicht zu hohen Anforderungen an die Genauigkeit emissionsspektroskopisch bestimmen. Die Linienkomplexe müssen gut aufgelöst werden, sei es durch Dispersion des Spektrometers, durch Fabry-Perrot-Interferometer (bis zu $0,2 \text{ \AA}$) oder durch Gitterspektrographen (bei 9 m bis zu $0,01 \text{ \AA}$). Als Lichtquellen werden hauptsächlich wassergekühlte elektrodenlose Röhren mit etwa 100 \mu Substanz benutzt. Die Auswertung geschieht photometrisch oder photoelektrisch. Die Bestimmung der Prozentzahlen der Isotopen aus Integral-Intensitäten der Spektrallinien steht in guter Übereinstimmung mit massenspektroskopischen Bestimmungen. (F. S. Tomkins, Atomkonferenz Genf 1958 P/945). —Se. (Rd 459)

Ein Verfahren zur Extraktion und photometrischen Bestimmung kleiner Titan-Mengen beschreiben J. P. Young und J. C. White. Aus schwefel- oder salzauren Lösungen, die Thiocyanat enthalten, läßt sich ein Titan-Thiocyanat-Komplex mit einer Lösung von Tri-n-octyl-phosphinoxid in Cyclohexan extrahieren. Dieser Komplex besitzt bei $432 \text{ m}\mu$, seinem Absorptionsmaximum, einen molaren Extinktionskoeffizienten von etwa 41 000. Das Beersche Gesetz gilt wenigstens bis zu Gehalten von $1,7 \mu\text{g Tl}/\text{ml}$. Das Verfahren wird durch andere vierwertige Ionen nicht gestört, ebenso können sehr große Mengen an Ce(III) und U(VI) vorhanden sein. Dagegen stören Nb und Mo sowie starke und mäßig starke Oxydationsmittel. Durch Zusatz von Thioglykolsäure lassen sich die durch Mo und die durch oxydierende Stoffe bedingten Störungen beseitigen. Der Einfluß von Phosphat-, Fluorid- und Oxalat-Ionen ist bemerkenswert gering. Nitrate sollen fehlen, da sie Thiocyanat

ersetzen würden. Selbst bei einem Verhältnis wäßrige Phase:organische Phase wie 20:1 genügt es zur vollständigen Extraktion des Titans, nur einmal zu extrahieren. Die Streuung der Titan-Bestimmungen betrug etwa 2 %. (134. Amer. chem. Soc.-Meeting, Sept. 1958). —Bd. (Rd 481)

Die Anreicherung von ortho-Wasserstoff und von para-Deuterium durch bevorzugte Adsorption studierten C. M. Cunningham, D. S. Chapin und H. L. Johnston. Durch Adsorption auf Al_2O_3 konnte bei $20,4^\circ\text{K}$ und 50 mm Hg mit einer 3-stufigen Anordnung die ortho-Modifikation des Wasserstoffs von 75 % auf mehr als 99 % angereichert werden. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ergab sich mit einer 2-stufigen Anordnung für Deuterium eine Anreicherung der para-Modifikation von 33 % auf 76 %. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2382 [1958]). —Hü. (Rd 473)

Über die Verwendung von Co-60- γ -Strahlung für industrielle Zwecke berichten R. Roberts u. a. Die Strahlungspolymerisation von Trifluor-chloräthylen liefert ein Produkt, dessen thermische Stabilität praktisch dieselbe ist wie von dem, das durch Emulsionspolymerisation entsteht; die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der Wurzel aus der Strahlenintensität etwa proportional. Dies gilt auch für Vinylidenfluorid; es entsteht dabei ein Produkt, das sich auf Grund eines anderen Polymerisationsgrades thermisch anders verhält als ein Emulsionspolymerisat. Von den verschiedenen Ppropf-polymerisationen durch Strahlung ist interessant, daß nach einer Bestrahlung von Polyäthylen- oder Terylen-Fasern unter Sauerstoff Methacrylsäure aufgepropft werden kann, was von Einfluß auf die elektrostatische Eigenschaft der Faser sein soll. Ein Vergleich der Photo- und Strahlenchlorierung von Benzol er-

gab, daß in beiden Fällen das gleiche Gemisch von isomeren Hexachlor-cyclohexanen erhalten wird; der wesentliche Unterschied zwischen beiden Reaktionen besteht in der Quantenausbeute, die in Bezug auf die Chlor-Aufnahme bestimmt wurde. Sie beträgt für die Photoreaktion bei 3650 Å 8,67·10². Dieser Quantenausbeute entspricht ein G-Wert (Mol aufgenommenes Cl₂ pro 100 eV absorb. Energie) von 4,25·10³ (3650 Å entspr. 3,40 eV). Bei der Strahlenreaktion findet man aber G-Werte, die um 10⁶ liegen. (Atomkonferenz Genf 1956 P/65). — Wo. (Rd 468)

Die Oberflächen-Katalyse der ortho-para-Umwandlung in flüssigem Wasserstoff durch paramagnetische Oxyde auf einem Al₂O₃-Träger untersuchten C. M. Cunningham und H. L. Johnston. Die Versuche mit Fe₃O₄ und Cr₂O₃ ergaben, daß die Umwandlungs geschwindigkeit linear mit der Konzentration des paramagnetischen Oxyds auf der Trägeroberfläche anwächst und ungefähr dem Quadrat des magnetischen Moments des paramagnetischen Ions proportional ist. Es wurde angenommen, daß a) die Reaktion nur in der ersten adsorbierten Schicht auf der Katalysatoroberfläche stattfindet, b) ortho-Wasserstoff bevorzugt adsorbiert wird, c) die Umwandlung in der ersten adsorbierten Schicht geschwindigkeits bestimmt und von 1. Ordnung bezüglich der ortho-Wasserstoff Konzentration ist. Eine Berechnung des Trennfaktors bei der bevorzugten Adsorption des ortho-Wasserstoffs aus der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit ergab den Wert 16 ± 3. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2377 [1958]). — Hū. (Rd 472)

Die Bestimmung von Scandium ist, wie J. S. Fritz und D. J. Pietrzyk mitteilen, durch photometrische Titration mit Äthylendiamin-tetraessigsäure möglich. Man setzt der zu titrierenden Lösung etwas Cu(II)-Salz zu und mißt nach jedem Zusatz von Äthylendiamin-tetraessigsäure-Maßlösung die Extinktion bei 745 mμ. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt diese, da nun der Cu(II)-Äthylendiamin-tetraacetat-Komplex gebildet wird, stark zu. Auf diese Weise kann Scandium neben etwa der 60fachen Menge (auf Molverhältnis bezogen) an Seltenern Erden bestimmt werden. Während das Verfahren auch bei Anwesenheit größerer Mengen an Al(III), Ca(II), Mg(II) und U(VI) sowie merklicher Mengen an Fe(II) und einiger anderer Ionen möglich ist, stören Bi(III), Hf(IV), Zr(IV), Fluorid und Sulfat. Ist Th(IV) anwesend, so wird bei der Titration die Summe von Scandium und Thorium gefunden. (134. Amer. chem. Soc.-Meeting, Sept. 1958). — Bd. (Rd 482)

Die Synthese von sym. Triazin-Aldehyden gelang E. Kober und C. Grundmann. Durch Reduktion von 4,6-disubstituierten 2', Diazomethyl-s-triazinen mit H₂S oder Alkylthiolen werden Hydrazone von 4,6-disubstituierten s-Triazin-Aldehyden erhalten. Sie können mit 2,4-Dinitro-benzaldehyd zu den freien Aldehyden gespalten werden. Beispiele: 4,6-Bis-thiomethyl-s-triazin-2-aldehyd, C₈H₇N₃OS₂, 1,5 H₂O, Fp 88–89 °C; 4,6-Dimethoxy-s-triazin-2-aldehyd, C₈H₇N₃O₃, Fp 74–75 °C. Die Aldehyde erleiden bei längrem Stehen Polymerisation. Die in den üblichen Solventien unlöslichen Polymeren, die vielleicht eine Trioxan-Struktur besitzen, sind durch Erhitzen in einem geeigneten Lösungsmittel wieder depolymerisierbar. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5547 [1958]). — Ma. (Rd 492)

Li-Tri-tert.-butoxy-aluminiumhydrid als neues selektives Reduktionsmittel untersuchten H. C. Brown und R. F. McFarlin. LiAlH₄ reagiert in Äther bei Raumtemperatur mit 4 Mol Methanol, Äthanol und Isopropanol, dagegen nur mit 3 Mol tert. Butanol und tert. Amylalkohol unter Bildung der neuen Verbindungen Li-Tri-tert.-butoxy- und Li-Tri-tert.-amylxy-aluminiumhydrid. Die Butoxy-Verbindung ist sehr beständig und bei 280 °C (Vak.) praktisch unzersetzt destillierbar. Sie ist ein milderes Reduktionsmittel als die Ausgangssubstanz. Sie reduziert Aldehyde, Ketone und Säurechloride, letztere in Gegenwart äquimol. Mengen zu Aldehyden. Dagegen werden einfache Ester und Nitrile nicht reduziert. Aromatische Säurechloride geben bei –80 °C 60 bis 80% Aldehyd, aliphatische 40 bis 60%. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5372 [1958]; vgl. auch ebenda 80, 5377 [1958]). — Ma. (Rd 489)

Die Radiations-Chemie chlor-haltiger organischer Systeme untersuchten W. Copper und W. H. Stafford. Während CCl₄ unter γ-Bestrahlung (⁶⁰Co) vornehmlich Chlor und C₂Cl₆ (über CCl₃-Radikal) ergibt, entstehen aus CHCl₃ vornehmlich HCl (G = 4,3), C₂Cl₆, CH₂Cl₂ und C₂HCl₅ (G = 0,9). Tetrachloräthylen liefert u. a. Octachlor-cyclohexadien-1,2. Trans-Dichloräthylen wird bei einer Strahlungsdosis von 10⁶ zu 8,6% zu einem festen Polymeren umgesetzt, das in konventioneller Polymerisation nur bei 8000 atm (75 °C) zugänglich ist. Ein positiver Temperaturkoeffizient und die Hemmbarkeit der strahlungsinduzierten Polymerisation durch Jod deuten auf einen Radikalmechanismus hin. Bei der Bestrahlung von Toluol in CCl₄ spielt das entstehende Benzyl-

radikal eine große Rolle, wie die Bildung von Dibenzyl, Benzylchloroform und Benzylchlorid neben HCl, CHCl₃ u. a. beweist. Gesättigte Lösungen von Propan in CCl₄ ergeben ein Verhältnis von iso- zu n-Propylhalogenid, das aus der Bestrahlung gebildet wird, wie 7:1. Für Konzentrationen von mehr als 0,04% Hexadekan in CCl₄ ist die Ausbeute an HCl aus der Bestrahlung unabhängig von der Hexadekan-Konzentration. (Atomkonferenz Genf 1958 P/1516). — Se. (Rd 461)

Mol-Gewichte von linearen Polymeren lassen sich mit einer neuen Absolut-Methode nach F. Bueche und S. W. Harding aus Viscosität und Schergeschwindigkeit ermitteln. Es werden hochkonzentrierte Polymeren-Lösungen (20–50%) benutzt. Gemessen wird die Viscosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, daneben gehen die Polymerenkonzentration und die Temperatur in die Rechnung ein. Die zur Bestimmung nötigen Größen lassen sich mit Hilfe eines Kegelviscosimeters gewinnen. Die Methode gibt Molgewichtswerte im Bereich von 80000 bis 1,5·10⁶, die mit denen nach der üblichen Methodik gemessenen Werten weitgehend übereinstimmen. Bei sehr weiten Molgewichtsverteilungen der untersuchten Polymeren werden die Werte zu hoch, für verzweigte Molekülen zu tief gefunden. (J. Polymer Sci. 32, 186 [1958]). — Se. (Rd 510)

Die Darstellung von hochkristallinen isotaktischen Polystyrolen stößt wegen der konkurrierenden Polymerisationsmechanismen auf größere Schwierigkeiten als im Falle der aliphatischen α -Olefine. Das Styrol polymerisiert bekanntlich sowohl nach nicht stereospezifischen radikalischen, kationischen und anionischen Mechanismen, die amorphe Produkte liefern, als auch stereospezifisch mit metallorganischen Katalysatoren, wobei kristalline Polymere entstehen. Es ist daher notwendig, genaue Herstellungsbedingungen für den Katalysator einzuhalten, um den stereospezifischen Reaktionsablauf nicht mit unerwünschten Mechanismen zu überschneiden. Zur Herstellung besonders geeigneter stereospezifischer Katalysator-Systeme ist die Reihenfolge der Zugabe von besonderer Wichtigkeit (Lösungsmittel – TiCl₄ – Al(C₂H₅)₃ – Styrol). Unter den Reaktionsbedingungen sind das Al/Ti-Molverhältnis und die Polymerisationstemperatur von ausschlaggebender Bedeutung. Am geeigneten erscheinen Al/Ti-Molverhältnisse von 2,5 bis 3 und der Temperaturbereich zwischen 70 und 100 °C. Der Reaktionsmechanismus ist typisch anionisch-koordiniert, wie sich aus der Verteilung der Polymerisationsprodukte bei Variation des Al/Ti-Molverhältnisses ergibt. (G. Natta u. F. Danusso, Chim. e Ind. [Mailand] 40, 445 [1958]; F. Danusso u. D. Sianesi, ebenda 40, 450 [1958]); vgl. auch diese Ztschr. 70, 601 [1958]). — D'A. (Rd 469)

Dihydrobenzo-boradiazole, eine neue Klasse heterocyclischer Verbindungen, synthetisierten R. L. Letsinger und S. B. Hamilton. Phenylendiamin reagiert mit Boronsäuren und -Esteren unter Bildung substituierter Dihydrobenzo-boradiazole (I). Diese Verbindungen eignen sich gut zur Charakterisierung aromatischer und aliphatischer Boronsäuren. Die Reaktion zwischen Boronsäuren und Phenylendiamin findet in sied. Toluol, diejenige zwischen Diamin und dem Ester aus Benzolboronsäure und Weinsäure-diäthylester rasch bei Raumtemperatur in Benzol statt. Beispiele: R = C₆H₅ –, Fp 215–216 °C, Ausbeute 89%; R = p-CH₃OC₆H₄ –, Fp 258–258,5 °C, 83%; R = p-BrC₆H₄ –, Fp 232–233 °C, 91%; R = α -C₁₀H₇ –, Fp 149–150 °C, 93%; R = n-C₄H₉ –, Fp 86–86,5 °C, 75%. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5411 [1958]). — Ma. (Rd 491)

Die Wirkung energiereicher Strahlung auf Elastomere haben A. S. Kuzminski und Mitarbeiter untersucht. ⁶⁰Co- γ -Strahlung löste bei Polydimethylsiloxan-Kautschuk die Vulkanisation am schnellsten, bei Naturkautschuk am langsamsten aus. Styrol-haltige Kautschuk-Typen sind durch die aromatischen Ringe von allen Elastomeren am strahlungsbeständigsten. Ihr Doppelbindungsgehalt nimmt bei Bestrahlung sehr rasch ab (G-Werte um 300). Doppelbindungen spielen jedoch für die Vernetzung offensichtlich keine Rolle. Schwefel-Zusatz zu Kautschuk verlangsamt die Vernetzungsgeschwindigkeit bereits bei Mengen von 0,5–1,0%, stärker tun dies noch Polysulfide. Während der Bestrahlung verbindet sich der Schwefel mit dem Kohlenwasserstoff-Gerüst des Kautschuks. Tetramethyl-thiuramdisulfid wirkt stärker als Schwefel, während Diphenylguanidin die Vulkanisationsgeschwindigkeit etwas erhöht. Mono-sulfid-Vulkanisate (Bindungs-Energie C–S 54 Kcal/mol) mit großer thermischer Beständigkeit sind weniger strahlungsresistent. Durch Strahlung vulkanisierter Kautschuk weist eine höhere Hitze- und Hitzealterungsbeständigkeit auf als anderweitig vulkanisierte Produkte. Direkte Bestrahlung von Ruß in Luftgegenwart oder -Abwesenheit vermag seine Eigenschaften zu ändern. Besonders bemerkenswert sind die wertvollen Eigen-

schaften von strahlungspolymerisierten Fluorkautschuken des Kel-F-Typs, gefüllt mit weißem oder Kanal-Ruß, die sich durch Peroxyd-Polymerisation nicht erzielen lassen. (Atomkonferenz Genf 1958 P/2085). —Se. (Rd 462)

γ-Bestrahlter Benzylalkohol (⁶⁰Co) liefert als Hauptzersetzungprodukt Benzaldehyd ($G = 1,32$), ferner Benzyl-phenylearbinol, Dibenzyl und α , γ -Hydrobenzoin ($G = 0,22$). Hauptsächlich werden folgende Radikale gebildet: $C_6H_5\dot{C}HOH$ und $C_6H_5\dot{C}H_2$. Triäthylamin liefert unter γ -Strahlenwirkung das auf diese Weise erstmals dargestellte 2,3-Bis-diäthylamino-butan (meso- und α , γ -Form, $G = 2,9$) auf einfache Weise. Aus Tribenzylamin entsteht meso-Stilbendiamin. Beide Reaktionen verlaufen vermutlich über Radikale der Art $R\dot{C}HN(CH_2R)_2$. (G. A. Swan, Atomkonferenz Genf 1958 P/1516). —Se. (Rd 460)

Desaurine, eine neue Verbindungsklasse, erhielten P. Yates und D. R. Moore. Desaurine bilden eine Klasse hochschmelzender, neutraler, gelber Verbindungen, die leicht durch Reaktion von bestimmten Ketonen mit Base und CS_2 herstellbar sind. Die Desaurine aus Phenylacetin, $C_{20}H_{18}O_2S_2$, F_p 233—233,5 °C, und Desoxybenzoin, F_p 300—302 °C, haben Konstitution I bzw. II. Sie ergab sich auf Grund der UV- und IR-Spektren, dem Verhalten bei der Reduktion Zn/Base bzw. Säure, sowie der Oxydation. Das Desaurin-System ist gegen konz. H_2SO_4 und konz. HCl beständig. (J. Amer. chem. Soc. 80, 5577 [1958]). —Ma. (Rd 490)

Über den Verlauf der strahlenchemischen Dehydrierung aliphatischer und alicyclischer Kohlenwasserstoffe geben paramagnetische Resonanzmessungen bei 77 °K von B. Smaller und M. S. Matheson Auskunft. Bei Äthan — desgl. Äthylen und Äthylchlorid — findet man ein Quartett, dessen Komponenten in Triplets aufgespalten sind. Daraus folgt eine stärkere Wechselwirkung der Radikalstelle mit den benachbarten CH_3 -Gruppe als mit den Protonen des C-Atoms, an dem dehydriert wurde. Die Autoren sehen darin einen direkten Nachweis für eine Hyperkonjugation. Da man bis C_8 daselbe, aus mindestens 8 Linien bestehende Spektrum beobachtet, schließt man darauf, daß in diesen Fällen die strahlenchemische Dehydrierung spezifisch am C-Atom 2 in der Kette eintritt. Bei höheren Verbindungen werden die Spektren komplizierter, während in hochmolekularen Homologen (C_{28} , Polyäthylen) ein aus 6 Linien bestehendes Spektrum gefunden wird. Dies ist verständlich, da hinsichtlich der strahlenchemischen Angriffs hier die CH_3 -Gruppen statistisch überwiegen. Die Wechselwirkung der Radikalstelle ist somit auf die unmittelbaren Nachbarn beschränkt. Aus Propylen entsteht das Allyl-Radikal, das eine

Literatur

Thermodynamik der Mischphasen. Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik. Von R. Haase. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. 1. Aufl., VII, 597 S., 72 Abb., geb. DM 69.—.

Die thermodynamische Behandlung realer Mischsysteme hat sowohl von der Seite der Theorie wie derjenigen der Praxis, insbesondere der Destilliertechnik, in den letzten Jahren in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen. Deshalb dürfte das Erscheinen auch eines mehr theoretisch ausgerichteten Buches wie des Haaseschen allerseits begrüßt werden, weil es eine große Zahl häufig gebrauchter Beziehungen, die man sich sonst mühsam ableiten oder aus verschiedenen Abhandlungen zusammensuchen muß, vereinigt.

Das Buch setzt einen thermodynamisch geschulten Leser voraus, denn bereits die im ersten Kapitel gegebene Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik ist so abstrakt gehalten, daß nur ein mit den Hauptsätzen der Thermodynamik vertrauter Leser einen Nutzen aus der Lektüre dieses Kapitels ziehen kann. Dafür besitzt das Buch auf der anderen Seite den großen Vorteil eines streng logischen Aufbaus und einer thermodynamisch einwandfreien Ableitung der zahlreichen Einzelresultate. Neben den rein thermodynamischen allgemein gültigen Gesetzen enthält es oft in Anlehnung an Sätze der statistischen Mechanik, empirische Regeln, die gerade für den Praktiker von ausschlagender Bedeutung sind, selbst wenn ihr Gültigkeitsbereich manchmal eingeschränkt werden muß.

Der Praktiker wird freilich experimentelle Hinweise weitgehend vermissen und darin einen Nachteil erblicken, zumal er von einem Buche des vorliegenden Umfangs ein etwas stärkeres Eingehen auf seine Erfordernisse erwarten darf. Demgegenüber kann darauf hingewiesen werden, daß Darstellungen mehr technisch-experi-

wentlich niedrigere Linienbreite des Spektrums zeigt als alle anderen hier untersuchten Verbindungen. Die Mesomerie folgt hieraus, sowie daraus, daß nur 6 Linien gefunden werden, so daß sich die mittlere CH-Gruppe nicht an der Wechselwirkung beteiligt. — Bei Äthanol findet man ein Quartett, das im Zusammenhang mit Untersuchungen von Livingston an deuteriertem Äthanol so zu erklären ist, daß bei der strahlenchemischen Dehydrierung des Äthanols ein $CH_3\dot{C}HOH$ -Radikal entsteht. In Übereinstimmung damit befinden sich die Ergebnisse an anderen Alkoholen und Äthern. (J. chem. Physics 28, 1179 [1958]). —Wo. (Rd 467)

Lebenserwartung und Krebssterblichkeit bei Strahlenspezialisten. W. M. Court-Brown und R. Doll ermittelten durch genaue Erhebungen unter den Mitgliedern der beiden wichtigsten radiologischen Gesellschaften in Großbritannien seit 1897, daß die Sterblichkeit der Radiologen nicht größer ist als üblich. Nur vor 1921, bevor die ersten Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Röntgenstrahlen veröffentlicht waren, stieg die Sterblichkeit an, hauptsächlich bedingt durch Fälle von Hautkrebs, Leukämie und Pankreastumoren. Die Untersuchungen zeigen, daß Radiologen, die nach 1920 zu arbeiten anfingen, sich keine auffälligen Schädigungen zugezogen haben. Allerdings muß man bedenken, daß die Entstehungszeit für strahlenbedingte Tumoren 20 Jahre und länger sein kann, und daß ein endgültiges Urteil also erst nach längerer Beobachtungszeit abgegeben werden kann. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse lassen jedoch erwarten, daß das Risiko bei den üblichen sorgfältigen Schutzmaßnahmen gering ist. (Atomkonferenz Genf 1958 P/99). —Au. (Rd 470)

Über Versuche zur Behandlung und Prophylaxe der Strahlenkrankheit mit Leukocyten und Thrombocyten berichteten A. A. Bagdasarov, F. K. Vinograd-Finkel, M. O. Raushenbach, M. P. Bogoyavlenskaya, R. I. Rodina, B. F. Beliyaeva, G. M. Abdulayev und N. Y. Lagutina. Die Strahlenkrankheit, die häufig bei Röntgentherapie auftritt, verhindert die Weiterführung der Behandlung und die Heilung der Patienten. In den meisten Fällen tritt in der zweiten Hälfte der Strahlentherapie Leukopenie (Verminderung der weißen Blutkörperchen) auf; bei akuten Formen nimmt die Zahl der Thrombocyten ab; in einigen Fällen tritt Anämie auf. Man behandelte nun 250 Patienten, die meistens an Lymphogranulomatose, Brust-, Uterus-Krebs u. ä. litten. Die Patienten erhielten mehrfache Transfusionen von Leukocyten, die aus Blut, das nicht mit Citronensäure behandelt worden war, gewonnen wurden. Die Leukocytenmasse war durch Behandlung mit Ionenaustauschern haltbar gemacht worden. Bei 80 % der Patienten wurden gute Resultate erzielt; die Gesamtmenge der Leukocyten nahm schnell zu. Auch zur Vorbeugung gegen die Entstehung einer Leukopenie bei der Strahlentherapie erwies sich die Methode als geeignet. (Atomkonferenz Genf 1958 P/2238). —Au. (Rd 471)

mentellen Charakters, insbesondere solche über Fragen der Destillation und Rektifikation, bereits in größerer Zahl vorliegen, so daß ein Buch, welches die Grenzen für empirische Regeln usw. auf thermodynamischer Grundlage exakt absteckt, wirklich eine Lücke schließt.

Das Haasesche Buch darf deshalb allen denen bestens empfohlen werden, die an einer einwandfreien thermodynamischen Formulierung der Gesetze über Mischsysteme interessiert sind und die eine Zusammenfassung aller der Einzelresultate wünschen, die in der Literatur über viele Zeitschriften und Bücher verstreut sind.

Kl. Schäfer [NB 495]

The Chemistry of the Actinide Elements, von J. J. Katz und G. T. Seaborg. Methuen & Co. Ltd., London 1957. 1. Aufl., XV, 508 S., geb. £ 3.30.

Durch Freigabe aus der Geheimhaltung und durch zahlreiche neue Arbeiten sind in den letzten Jahren sehr wesentliche, neue Erkenntnisse über die Chemie der schweren Elemente gewonnen worden. Es ist als besonders verdienstvoll anzusehen, daß die beiden Autoren, die seit vielen Jahren schon selbst praktisch auf dem Actiniden-Gebiet arbeiten, wiederum die Ergebnisse in einer sehr klaren und umfassenden Monographie zusammengestellt haben. Trotz kurz gefaßter Darstellung ist die Chemie der einzelnen Elemente außerordentlich gründlich behandelt. Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis zu jedem Kapitel erschließt die Originalliteratur, von der auch die zitierten Originalberichte der US-Atom-Energie-Kommission heute zum großen Teil gut zugänglich geworden sind.

Entsprechend der Seaborgschen Actiniden-Konzeption behandelt das Buch die Elemente Actinium bis Curium, die Trans-