

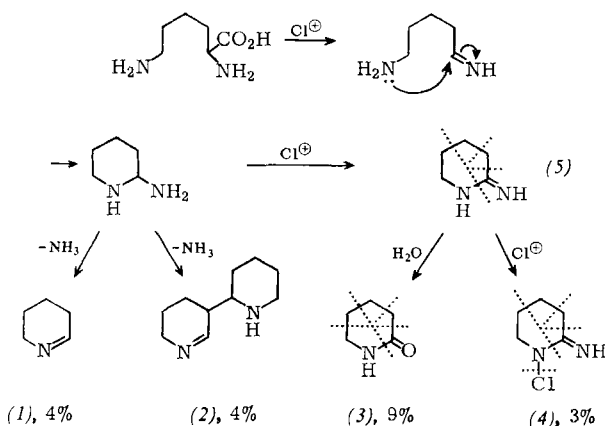
## Cyclische Oxidationsprodukte des Lysins

Von Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. D. Randau

Organisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

Über 150 Alkaloide enthalten Piperidin- und Chinolizidin-Gruppierungen, die in der Pflanze durch oxidative Umwandlung der Aminosäure Lysin entstehen<sup>[1]</sup>. Wir fanden jetzt, daß sich Lysin auch durch Oxidation mit NaOCl in cyclische, z.T. alkaloidartige<sup>[2]</sup> Produkte (1)–(4) überführen läßt.

Lysin wurde mit 2 Mol alkalischen NaOCl 3 Std. bei 20 °C oxidiert. Aus dem Chloroformextrakt der Oxidationslösung ließen sich Piperidin (1) und Tetrahydroanabasin (2) mit o-Aminobenzaldehyd als Pikrate von Dihydrochinazolinium-Derivaten<sup>[4]</sup> (Fp = 172 °C bzw. 181 °C) isolieren.  $\alpha$ -Piperidon



(3) (Hydrochlorid: Fp = 170 °C) wurde durch Sublimation, N-Chlor-2-iminopiperidin (4) (Fp = 67 °C) durch präparative Schichtchromatographie abgetrennt. Die Ausbeuten sind auf eingesetztes Lysin bezogen; 35 % unverändertes Lysin verblieben in der Oxidationslösung. Die Verbindungen (1)–(3) konnten mit authentischen Verbindungen identifiziert werden. Das bisher unbekannte, nicht basische Produkt (4) enthält nach Benzidin-Reaktion<sup>[5]</sup> und IR-Spektrum (684  $\text{cm}^{-1}$ ) eine NCl-Gruppe. Seine Struktur folgt aus der Elementaranalyse, dem NMR-Spektrum und der ähnlich wie bei (3) und (5) verlaufenden Fragmentierung im Massenspektrometer (die Fragmentierung ist in den Formeln (3)–(5) angedeutet). Katalytische Hydrierung ergab das bekannte<sup>[6]</sup> Hydrochlorid (Fp = 197 °C) von (5).

Es darf angenommen werden, daß die cyclischen Oxidationsprodukte durch den Angriff von ein, zwei und drei  $\text{Cl}^+$ -Ionen aus Lysin gebildet werden.

Eingegangen am 8. November 1965 [Z 98]

[1] K. Mothes u. H. R. Schütte, Angew. Chem. 75, 265 (1963); H. G. Boit: Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960. Akademie-Verlag, Berlin 1961.

[2] N-Acylderivate des Tetrahydroanabasins (2) finden sich als Alkaloide in Ammodendron- und Adenocarpus-Arten, das Anabasin im Tabak [3].

[3] N. F. Proskurnina u. V. M. Merliss, J. allg. Chem. (russ.) 19, 1396 (1949); Chem. Abstr. 1950, 1119. – J. Ribas u. M. Diago, An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, 55, 83 (1959); Chem. Abstr. 1959, 20106. – E. Späth u. F. Keszler, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 704 (1937).

[4] C. Schöpf u. K. Otte, Chem. Ber. 89, 335 (1956).

[5] F. Reindel u. W. Hoppe, Chem. Ber. 87, 1103 (1954).

[6] T. B. Grave, J. Amer. chem. Soc. 46, 1460 (1924).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemie des Protactiniums

Das Centre National de la Recherche Scientifique veranstaltete vom 2. bis 8. Juli 1965 im Institut du Radium in Orsay bei Paris ein Colloquium, bei welchem in 39 Vorträgen über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Protactiniums berichtet wurde.

Die Darstellung von Pa-Metall im Milligramm-Maßstab durch Reduktion von  $\text{PaF}_4$  mit Barium- oder Calcium-Metall beschrieben J. A. C. Marples (Harwell) und B. B. Cunningham (Berkeley). Die von Zachariasen [1] gefundene tetragonal raumzentrierte Struktur ( $a = 3,925 \text{ \AA}$  und  $c = 3,238 \text{ \AA}$  bei 25 °C,  $Z = 2$ ,  $\rho = 15,37 \text{ g cm}^{-3}$ ) wurde bestätigt, bei höheren Temperaturen scheinen jedoch zwei weitere Modifikationen zu existieren. Der Schmelzpunkt von Pa-Metall wurde zu 1570 °C bestimmt, die molare magnetische Suszeptibilität bei 25 °C beträgt  $270 \times 10^{-6} \text{ cgs-Einheiten}$  und ist wie die des Tantal von der Temperatur praktisch unabhängig.

Nach L. E. J. Roberts (Harwell) existieren im System Pa–O neben  $\text{PaO}_{2,00}$  (Fluoritstruktur,  $a = 5,509 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  (3 Modifikationen: bei 700–900 °C tetragonal  $a = 5,429 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,503 \text{ \AA}$ ; bei 1050 °C hexagonal  $a = 3,817 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,22 \text{ \AA}$  und oberhalb 1240 °C rhomboedrisch  $a = 5,424 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,76^\circ$ ) vier weitere Phasen:  $\text{PaO}_{2,17}$ – $\text{PaO}_{2,20}$  (kubisch flächenzentriert,  $a = 5,473 \text{ \AA}$ ),  $\text{PaO}_{2,33}$  (tetragonal,  $a = 5,425 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,568 \text{ \AA}$ ),  $\text{PaO}_{2,40}$ – $\text{PaO}_{2,42}$  (tetragonal,  $a = 5,480 \text{ \AA}$  und  $c = 5,416 \text{ \AA}$ ) und  $\text{PaO}_{2,42}$ – $\text{PaO}_{2,44}$  (rhomboedrisch,  $a = 5,449 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,65^\circ$ ).  $\text{PaO}_{2,x}$  zeigt somit strukturelle große Ähnlich-

keit mit  $\text{UO}_{2+x}$ .  $\text{PaO}_2$  bildet mit  $\text{ThO}_2$  eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Mischkristalle werden ohne Strukturänderung zu einer Fluoritphase  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ – $\text{ThO}_2$  oxidiert, die zusätzlichen Sauerstoff-Ionen werden auf Zwischengitterplätze eingelagert. Pa-Peroxyd,  $\text{Pa}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fällt nach T. Stchouzkoy (Paris) bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer Pa(V)-Lösung als amorpher, leicht zersetzlicher Niederschlag aus. Oberhalb 200 °C kann es zu einem Hydrat des Pa-Pentoxys,  $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , abgebaut werden.

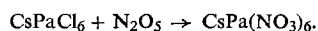
In ihren Festkörperreaktionen verhalten sich  $\text{PaO}_2$  und  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  als typische Actiniden-Oxyde, wie C. Keller (Karlsruhe) zeigen konnte. Verbindungen wie  $\text{PaGeO}_4$ ,  $\text{PaSiO}_4$ ,  $\text{Pa}_{0,25}\text{TaO}_3$  und  $\text{BaPaO}_3$  entsprechen weitgehend den analogen ternären Oxyden des vierwertigen Thoriums, Urans und der Transurane. Mit den Sesquioxiden der Actiniden und Lanthaniden reagiert  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  zu Doppeloxiden  $(\text{M}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$  mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Schwermetallatome. Diese Doppeloxys nehmen wie die Actiniden-oxyde selbst überschüssiges  $\text{M}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  in fester Lösung auf. Im System Alkalioxyd/ $\text{Pa}_2\text{O}_5$  wurden von C. Keller und A. J. Smith (Sheffield) Verbindungen des Typs  $\text{MPaO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}–\text{Cs}$ ),  $\text{M}_3\text{PaO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) und  $\text{Li}_7\text{PaO}_6$  erhalten, auf der  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ -reichen Seite liegen bei Pa:Na(Li) = 2:1 bis 4:1 Fluoritphasen mit noch unbekannter Phasenbreite vor. Einzig in ternären Oxyden wie  $\text{Ba}(\text{Ba}_{0,55}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2,75}$  ( $a = 8,932 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Ba}(\text{M}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_3$  ( $a = 8,885 \text{ \AA}$  für  $\text{M} = \text{La}$ ) mit geordneter Perowskitstruktur ist eine kristallchemische Verwandtschaft des Pa(V) zu den Elementen Niob und Tantal erkennbar.

[1] P. A. Sellers, S. M. Fried, R. E. Elson u. W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 76, 5935 (1954).

Mehrere Autoren berichteten über Pa-Fluoride. Neben den bereits bekannten binären Fluoriden  $\text{PaF}_4$ ,  $\text{PaF}_5$ ,  $\text{PaF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Pa}_2\text{OF}_8$  wurde von L. Stein (Argonne) das mit  $\text{U}_2\text{O}_9$  isostrukturale  $\text{Pa}_4\text{F}_{17}$  durch Reaktion von  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  in einem  $\text{HF}/\text{H}_2$ -Strom bei  $500^\circ\text{C}$  erhalten (kubisch flächenzentriert,  $a = 8,507 \text{ \AA}$ ). Interessant erscheint auch die Herstellung von  $\text{PaF}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und besonders der analogen Uranverbindung aus wäßriger Lösung, da das Ion  $\text{UF}_2^{2+}$  ein U(IV)-Analogon zu dem beständigen Uranylion  $\text{UO}_2^{2+}$  zu sein scheint. Von L. B. Asprey (Los Alamos), O. L. Keller (Oak Ridge), A. G. Maddock (Cambridge) und C. Ferreira de Miranda (Paris) wurden aus flußsauren Lösungen von Pa(V) Doppelfluoride des Typs  $\text{M}^{\text{I}}\text{PaF}_6$  ( $\text{NH}_4$ , K, Rb),  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{PaF}_7$  ( $\text{NH}_4$ , K, Rb) und  $\text{M}_3\text{PaF}_8$  (Li, Na) dargestellt, wobei die den Doppelfluoriden zugrundeliegenden Anionen  $\text{PaF}_6^-$ ,  $\text{PaF}_7^{2-}$  und  $\text{PaF}_8^{3-}$  durch elektrochemische und spektroskopische Methoden auch in wäßriger Lösung nachgewiesen und ihre Stabilitätskonstanten bestimmt wurden. Aus NMR-Untersuchungen geht hervor, daß die mittlere Verweilzeit eines  $\text{F}^-$ -Ions in den Pa-F-Komplexen in flußsauren Lösungen zwischen  $1,6 \times 10^{-5}$  sec ( $\text{PaF}_6^-$ ) und  $3,6 \times 10^{-4}$  sec ( $\text{PaF}_7^{2-}$ ) liegt. Die Fluorokomplexe des Pa(V) werden von Anionenaustauschern mit hohen Verteilungskoeffizienten adsorbiert, was zu zahlreichen analytischen Trennungen benutzt werden kann. Von Pa(IV) wurden Doppelfluoride des Typs  $(\text{NH}_4)_4\text{PaF}_8$  und 7 MF·6PaF<sub>4</sub> (tetragonal für M = Li, rhomboedrisch für M = Na, K, Rb) beschrieben, die durch Reaktionen im festem Zustand erhalten wurden. Sie sind isotyp mit den entsprechenden Verbindungen von Th und U(IV).

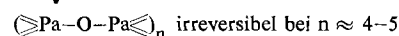
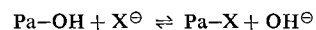
$\text{PaCl}_5$  erhält man nach J. Flegenheimer (Buenos Aires) durch Chlorierung von  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  bei  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Die leichte Flüchtigkeit von  $\text{PaCl}_5$  kann nach J. Merinis (Paris) zur Abtrennung des Protactiniums – auch in Spuren – von Thorium benutzt werden, z. B. bei der Herstellung von reinem  $^{233}\text{Pa}$  aus bestrahltem  $\text{ThCl}_4$ , wobei hohe Ausbeuten erzielt werden können.

Durch Reduktion von  $\text{PaCl}_5$  mit  $\text{H}_2$  bei  $400^\circ\text{C}$  erhält man reines  $\text{PaCl}_3$ .  $\text{PaCl}_3$  löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln. Mit Thionylchlorid bildet es ein Doppelchlorid  $\text{SO}(\text{PaCl}_6)_2$ . Durch Zusatz von  $\text{CsCl}$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  zu einer Lösung von  $\text{PaCl}_5$  in  $\text{SOCl}_2$  lassen sich die entsprechenden schwerlöslichen Doppelchloride, z. B.  $\text{CsPaCl}_6$  usw., ausfällen, wie D. Brown (Harwell) und K. W. Bagnall (Harwell) zeigen konnten. Mit Phosphinoxyden, z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ , bildet  $\text{PaCl}_5$  Additionsverbindungen des Typs  $\text{PaCl}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ . Ähnlich wie die Doppelchloride können die analogen Hexabromoprotactinate(V) nur aus nichtwäßrigen Lösungen erhalten werden, da auch mit konzentrierten Säuren sofort weitgehende Hydrolyse des  $\text{Pa}^{5+}$ -Ions erfolgt. Im Gegensatz zu den Bromokomplexen konnten – in Analogie zu Uran – auch Octachloroprotactinate(V), z. B.  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{PaCl}_8$ , in reiner Form erhalten werden. Durch Reaktion von  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Br}_2$  bei höheren Temperaturen wurden die Oxydbromide  $\text{PaO}_2\text{Br}$  und  $\text{PaOBr}_3$  dargestellt. Bei der Einwirkung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Pa-Hydroxyd,  $\text{PaCl}_5$  oder  $\text{SO}(\text{PaCl}_6)_2$  erhält man nach P. J. Jones (Harwell) die Hexanitratoprotactinium(V)-säure  $\text{HPa}(\text{NO}_3)_6$ , von welcher Salze durch Reaktion von  $\text{N}_2\text{O}_5$  mit den entsprechenden Doppelhalogeniden dargestellt werden können, z. B.



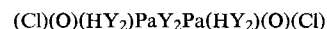
Die analoge Reaktion führt bei Niob und Tantal nur zu Oxydnitraten, z. B.  $\text{CsNbO}(\text{NO}_3)_4$ .

Im Gegensatz zu den recht klaren und eindeutigen Aussagen, die sich aus den Untersuchungen über die Festkörperchemie und die Chemie in nichtwäßrigen Lösungen ergeben, ist die Chemie des Pa in wäßrigen Lösungen sehr oft nur schwierig zu interpretieren. Die Bildung von oxy- oder hydroxyhaltigen Pa-Species ist selbst in konzentrierten Säuren – mit Ausnahme von Flußsäure – nicht zu unterdrücken. Die teilweise recht undurchsichtigen Ergebnisse dürften mehr durch Kondensationsreaktionen zu Pa-Species mit mehreren Pa-Atomen bedingt sein als durch die Hydrolyse einer Species mit einem Pa-Atom:



Ein dem  $\text{UO}_2^{2+}$ - oder  $\text{NpO}_2^{2+}$ -Ion analoges  $\text{PaO}_2^{2+}$ -Ion konnte bisher nicht gefunden werden. In wäßriger Lösung zeigt daher Pa(V) ein dem Nb(V) oder Ta(V) ähnliches, ziemlich undurchsichtiges Verhalten.

Infolge der Bildung von starken Pa(V)– $\text{SO}_4^{2-}$ -Komplexen sind die Ergebnisse von Untersuchungen in schwefelsaurer Lösung noch am leichtesten zu deuten, aber selbst hier nehmen nach D. O. Campbell (Oak Ridge) die Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion von Pa(V) mit 0,03 M Trilaurylamin (in Diäthylbenzol) stark ab, falls die Pa-Konzentration größer als  $4 \mu\text{g/ml}$  wird. Dies läßt auf Kondensationsreaktionen der Pa(V)-Species schließen. Für Pa-Konzentrationen von 0,01 mg/ml stellt sich selbst nach sehr langen Extraktionszeiten noch kein Verteilungsgleichgewicht ein, auch läßt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr zu wünschen übrig. Durch Abrauchen einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HF-haltigen Pa(V)-Lösung mit Schwefelsäure erhielt K. W. Bagnall (Harwell) die Oxotrisulfatoprotactinium(V)-säure  $\text{H}_3\text{PaO}(\text{SO}_4)_3$  (hexagonal,  $a = 9,743 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,506 \text{ \AA}$ ), die oberhalb  $300^\circ\text{C}$  in  $\text{HPaO}(\text{SO}_4)_2$  übergeht. Auch die analoge Selenosäure konnte dargestellt werden. Aus Extraktionsversuchen mit Thionyltrifluoracetone (TTA) kommt R. Guillaumont (Paris) zu dem Schluß, daß in sauren Lösungen von Pa(V) das Ion  $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$  [oder  $\text{PaO}(\text{OH})_2^{2+}$ ] vorliegt, das bei geringen Säurekonzentrationen zu  $\text{Pa}(\text{OH})_4^+$  [oder  $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$ ] hydrolysiert (Hydrolysenkonstante  $K_1 = 0,09$  bei  $25^\circ\text{C}$ ). Bei der Extraktion von Pa(V) mit TTA + Tributylphosphat (TBP) wurde ein synergistischer Effekt beobachtet, der auf die Extraktion einer gemischten Species  $\text{Pa}(\text{OH})_3(\text{TTA})_2 \cdot 2 \text{ TBP}$  zurückgeführt wird. Die Extraktionen von Pa(V) mit 8-Hydroxychinolin (C. Keller, Karlsruhe) und Acetylacetone (J. Rydberg, Schweden) sind mit der Annahme von  $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ - und  $\text{Pa}(\text{OH})_4^+$ -Species jedoch kaum zu deuten. Pa(V) wird durch sekundäre und tertiäre Amine (R. Muxart, Paris, und P. Guillot, Paris), durch Phenylarsonsäure (B. Mjassodov, Moskau) sowie durch Derivate des Hydroxylamins, wie N-Benzoylphenylhydroxylamin oder N-Nitrosophenylhydroxylamin (A. V. Lapickij, Moskau), teilweise selbst aus 8 M  $\text{H}^+$ -Lösungen spezifisch mit hohen Verteilungskoeffizienten extrahiert, was für analytische Trennungen ausgenutzt werden kann. Aus systematischen Untersuchungen über die Extraktion von Pa(V) mit sekundären Phosphorsäureestern, z. B. Di-n-octylphosphorsäure (HY) [\*], schließt G. W. Mason (Argonne) auf die Extraktion der Species:



Aus Versuchen zur Extraktion von Pa(IV) mit einer benzolischen Lösung von TTA ist zu folgern, daß sich Pa(IV) in wäßriger Lösung entsprechend den anderen vierwertigen Actiniden verhält. Die Hydrolyse des  $\text{Pa}^{4+}$  erfolgt stufenweise über  $\text{Pa}(\text{OH})^{3+}$  (Hydrolysenkonstante  $K_{0,1} = 0,725$ ) und  $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$  ( $K_{0,2} = 0,302$ ) zu  $\text{Pa}(\text{OH})_3^+$  ( $K_{0,3} = 0,017$ ), bevor  $\text{Pa}(\text{OH})_4$  ausfällt (R. Guillaumont, Paris).  $\text{Pa}^{4+}$  zeigt eine stärkere Tendenz zur Komplexbildung als  $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ .

Über die Hydrolyse von Pa(V) berichtete H. W. Kirby (Miamisburg, Ohio). Durch Ausnutzung der etwa 100-mal größeren Stabilität des Niob-Oxalat-Komplexes im Vergleich zum analogen Komplex des Pa(V) ist eine weitgehend spezifische Ausfällung des Pa(V) aus Nb–Pa-Lösungen möglich (Abreicherungsfaktoren an Nb bis zu 10). Für reine  $^{231}\text{Pa}$ -Lösungen kann die hydrolytische Fällung aus 1 N bis 6 N HCl oder 1 N  $\text{HNO}_3$  zur Abtrennung von den Folgeprodukten  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Th}$  und  $^{223}\text{Ra}$  benutzt werden. Eine spezifische Adsorption von Spuren Mengen Pa an Glas oder Silicagel ist aus Lösungen in 1–6 M HCl und 1–10 M  $\text{HNO}_3$  möglich, die Desorption erfolgt mit Komplexbildnern (Oxalsäure, Weinsäure) mit über 90 % Ausbeute.

[\*] In Xylol als Dimeres ( $\text{H}_2\text{Y}_2$ ) vorliegend.

W. H. Burgus (Idaho Falls) beschrieb ein Verfahren zur Abtrennung von 1 g  $^{233}\text{Pa}$  (20000 °C) aus 200 g bestrahltem Thoriummetall. Die Anreicherungs-schritte für das  $^{233}\text{Pa}$  bestanden in drei  $\text{MnO}_2$ -Fällungen, die Endreinigung in einer Pa-Jodat-Fällung. Die Wärmeentwicklung des getrockneten

Produktes (50 Watt/g) reichte zur partiellen Zersetzung des Jodats aus. Mit dem reinen  $^{233}\text{Pa}_2\text{O}_5$  wurden Neutroneneinfangsquerschnitte gemessen, wobei sich ergab, daß die gefundenen Werte nur etwa halb so groß sind wie bisher angenommen wurde. [VB 950]

## Symposium über molekulare Relaxationsprozesse

Das von der British Chemical Society vom 7. bis 9. Juli 1965 in Aberystwyth, Wales, veranstaltete Symposium über molekulare Relaxationsprozesse wurde von etwa 180 Teilnehmern besucht. In den 38 Vorträgen der Veranstaltung befaßten sich die Sprecher mit Problemen der molekularen Relaxation wie sie bei der dielektrischen Polarisation, der magnetischen Kern- oder Elektronenspinresonanz, der Anregung von Molekülschwingungszuständen sowie der Ultraschallfortpflanzung auftreten. Es ist beabsichtigt, diese Beiträge – einschließlich Diskussionsbemerkungen – schon bald in Buchform zu veröffentlichen.

Aus den Vorträgen:

### Zur dielektrischen Relaxation

C. P. Smyth (Princeton, USA) sprach über dielektrische Relaxationszeiten. Er wies darauf hin, daß diese wertvolle Informationen über molekulare und intramolekulare Bewegungen liefern. Damit läßt sich auf molekulare Struktur, Größe und Form der Teilchen, auf intermolekulare Kräfte als Ursache innerer Reibung und selbst auf die Struktur von Flüssigkeiten schließen. Das einfache Debyesche Modell, nach dem ein molekularer Dipol als kugelförmiger Rotator in einem viscosen Medium aufgefaßt wird, liefert wesentlich größere Relaxationszeiten als tatsächlich beobachtet, wenn die Größe der Moleküle von Lösungsmittel und gelöstem Stoff etwa gleich ist. Das Stokessche Gesetz ist dann offenbar nicht mehr anwendbar. Erst wenn das Volumen eines gelösten Moleküls das des Lösungsmittelmoleküls um etwa den Faktor 3 übersteigt, erhält man gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Von besonderem Interesse ist das Auftreten von zwei Relaxationsprozessen bei zahlreichen Systemen, z. B. bei Lösungen substituierter Benzole (mit  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{OH}$  als Seitengruppen). Dabei wird die lange Relaxationszeit der Rotation des Gesamtmoleküls zugeschrieben, während die im allgemeinen um etwa eine Größenordnung kleinere Relaxationszeit (einige  $10^{-12}$  sec) auf freie Rotation der Seitengruppe zurückgeführt werden kann. In manchen Fällen fehlt allerdings diese kurze Relaxationszeit, was dadurch gedeutet wird, daß hier die freie Drehbarkeit der Seitengruppe durch sterische Hinderung aufgehoben ist. Außerordentlich kurze intramolekulare Relaxationszeiten verschiedener Arylamine sind vermutlich die Folge einer Inversion, wie man sie vom Ammoniakmolekül her kennt.

Bei geradkettigen Alkoholen treten offenbar sogar drei verschiedene Relaxationszeiten auf, wie sich aus Messungen bei 16 Wellenlängen zwischen 30000 und 0,22 cm an zehn Alkoholen ergab. Die längste Relaxationszeit wird durch den Bruch von H-Brücken in molekularen Aggregaten und folgende molekulare Rotation erklärt. Die beiden anderen Relaxationszeiten sind dann wieder auf Grund der Rotation eines monomeren Moleküls bzw. der Hydroxylgruppe zu verstehen. Die bei Wasser/Dioxan-Mischungen beobachtete Relaxation soll ebenfalls durch Bruch oder Bildung von H-Brücken sowie durch Rotation des ganzen Wassermoleküls zu erklären sein. Dielektrische Dispersionsmessungen an binären Gemischen polarer Flüssigkeiten deuten darauf hin,

daß hier Relaxationsprozesse von Molekülen, aber nicht solche größerer Flüssigkeitsaggregate vorliegen.

G. Williams (Teddington, England) berichtete über die komplexe Dielektrizitätskonstante dipolarer Verbindungen als Funktion von Frequenz, Temperatur und Druck. Der Einfluß des Drucks ist bisher kaum beachtet worden. Bei gegebener Temperatur werden molekulare Bewegungen durch Druckerhöhung behindert, was sich in einer Vergrößerung der Relaxationszeit bemerkbar macht – allerdings je nach Relaxationsmechanismus quantitativ sehr verschieden. Dieser Beitrag befaßte sich hauptsächlich mit dem Einfluß des Drucks (bis 3000 atm) auf die dielektrische Relaxation polarer linearer Polymerer wie Polymethylacrylat. Bei diesen findet man normalerweise zwei Relaxationsprozesse, eine niederfrequente  $\alpha$ -Dispersion auf Grund von Bewegungen der Gesamtkette und eine höherfrequente  $\beta$ -Dispersion auf Grund von Drehungen kleinerer Untereinheiten des Moleküls. Interessant ist im Falle des Polyäthylmethacrylats, daß die bei 1 atm beobachtete breite Relaxationsbande bei Erhöhung des Drucks (auf ca.  $10^3$  atm) in zwei Relaxationsbereiche ( $\alpha$  und  $\beta$ ) aufspaltet, da offenbar der eine Mechanismus viel stärker auf die Druckänderung reagiert als der andere.

Die Ergebnisse neuer Untersuchungen über die dielektrische Relaxation in sechs bei hohem Druck auftretenden Eisstrukturen (Eis I, II, III, IV, V, VI) wurden von D. W. Davidson (Ottawa, Canada) wie folgt zusammengefaßt: Die statischen Elektrizitätskonstanten wachsen mit wachsender Dichte, ebenfalls die Relaxationsfrequenzen. Die Relaxationsfrequenzen liegen bei Eis III, V und VI bei ca. 10 kHz, also wesentlich über 150 Hz für normales Eis (Eis I). Für Eis II ist die Rotationsordnung unabhängig von der Temperatur. Diese Ergebnisse stützen im wesentlichen das allgemeine Bjerrum-sche Modell der Relaxation, das auf der Diffusion von Fehlorientierungen im Eisingitter beruht.

J. D. Hoffman (Washington, D.C., USA) entwickelte eine Theorie zur Deutung des Relaxationsspektrums, das man bei manchen Systemen beobachtet, in denen sich polare Moleküle in einem Molekülgitter orientieren können (z. B. langkettige Ketone in Harnstoff-Einschlußverbindungen). Die Theorie nimmt das Dipolmolekül als starren Rotator an und stellt das Kristallfeld, in dem die Rotation stattfindet, durch ein System von Potentialschwellen dar. Die Orientierung des Dipols entspricht dann einem Platzwechselprozeß, wobei der Elementarprozeß durch den Übergang zwischen zwei benachbarten „Plätzen“ (Orientierungsrichtungen minimaler Energie) über die dazwischenliegende Potentialschwelle dargestellt wird. Für die zeitliche Änderung der Besetzung der einzelnen „Plätze“ findet man ein System von  $n$  linearen Differentialgleichungen ( $n$  = Zahl der „Plätze“). Daraus ergeben sich ( $n-1$ ) von Null verschiedene Relaxationszeiten zur Beschreibung der dielektrischen Relaxation des Systems. Die Theorie konnte bereits erfolgreich an Ketonen und sekundären Aminen in Harnstoffgittern experimentell geprüft werden.

Über dielektrische Studien molekularer Bewegungen in Festkörpern berichtete M. Davies (Wales, Großbritannien). Er diskutierte speziell Systeme, deren dielektrische Eigenschaften darauf hindeuten, daß beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustand die Dipolorientierung nicht verlorengeht. Man findet hier außerordentlich starke Unterschiede in den