

W. H. Burgus (Idaho Falls) beschrieb ein Verfahren zur Abtrennung von 1 g ^{233}Pa (20000 °C) aus 200 g bestrahltem Thoriummetall. Die Anreicherungs-schritte für das ^{233}Pa bestanden in drei 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 CH_2Cl , CH_2CN , CH_3O , CH_3CO und 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 α -Dispersion auf Grund von Bewegungen der Gesamtkette und eine höherfrequente β -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 (α und β) 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 Fehl-orientierungen 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

Rotationsbeweglichkeiten mit Relaxationszeiten von ca. $5 \cdot 10^{-12}$ sec ($(\text{CH}_2)_2\text{O}$ in Eis, SO_2 in Hydrochinon) bis zu mehr als 1 sec (Zeolithe, je nach Wassergehalt).

E. H. Grant, M. W. Aaron und S. E. Young (London, Großbritannien) haben die dielektrischen Eigenschaften einiger Aminosäuren, Peptide und Proteine in Lösung im Dezimeterwellengebiet untersucht. Die gemessenen Dipolmomente (berechnet nach Kirkwood) der Aminosäuren (Glycin, α - und β -Alanin) stimmten mit den aus Strukturdaten zu erwartenden überein. Die Ergebnisse für Peptide deuten darauf hin, daß diese Moleküle in Lösung nicht gestreckt sind. Die Aktivierungsenergien des Relaxationsprozesses für die gelösten Stoffe ergaben sich zu ungefähr 3 bis 4 kcal/Mol, was durch Verzerrung oder Bruch einer H-Brücke gedeutet wird. Messungen an Eialbumin sowie Rinderserumalbumin haben im Meßbereich von 15 bis 160 cm einen zusätzlichen kleinen Dispersionseffekt ergeben, der zwischen der β -Dispersion (Orientierung der Proteinmoleküle) und der γ -Dispersion (Relaxation der Wasserdipole) liegt. Dieser Effekt wird der Relaxation gebundenen Wassers zugeschrieben. Die Meßergebnisse deuten auf eine Enthalpie des Relaxationsprozesses von ungefähr 13 kcal/Mol sowie einen Hydratationsfaktor (= g gebundenes Wasser / g Protein) von 0,30 für das Eialbumin und 0,35 für das Rinderserumalbumin.

G. Schwarz (Göttingen) wies darauf hin, daß molekulare dielektrische Relaxation auch als Folge chemischer Relaxation [*] auftreten kann. Voraussetzung dafür ist (unter den üblichen Meßbedingungen), daß sich die dielektrische Polarisation des Systems durch die chemische Reaktion ändert (z. B. durch Änderung der Dipolmomente der Partner) und daß die Relaxation der Dipolorientierung langsamer ist als die chemische Relaxation. Während diese letzte Bedingung bei Reaktionen einfacher Moleküle gewöhnlich nicht erfüllt ist, sind die Aussichten dafür in makromolekularen Systemen wesentlich günstiger. So kann man z. B. einen meßbaren dielektrischen Relaxationseffekt als Folge einer Konformationsänderung (Helix-Coil-Umwandlung) von Polypeptiden in Lösung erwarten. Messungen an Polybenzylglutamat in Dichloräthan / Dichloressigsäure bestätigten die theoretischen Voraussagen.

Relaxation der magnetischen Kern- und Elektronenspinresonanz

J. S. Waugh (Cambridge, USA) betonte die Vielseitigkeit der Anwendung der magnetischen Kernresonanz zum Studium molekularer Phänomene, von schnellen chemischen Reaktionen bis hin zu Gitterschwingungen in Kristallen. Dabei ging er insbesondere auf die Untersuchung statistischer molekularer Bewegungen in Gasen und Flüssigkeiten ein.

J. G. Powles (Canterbury, Großbritannien) diskutierte die aus magnetischen Kernresonanzmessungen gewonnenen Korrelationszeiten τ_C [**] der Molekülorientierung in molekularen Flüssigkeiten entlang der Koexistenzkurve von Flüssigkeit und Dampf. Die Korrelationsfrequenzen ν_C ($= 1/2 \pi \tau_C$) von der Temperatur des Glaszustandes bis hin zur kritischen Temperatur wurden für eine große Zahl von Flüssigkeiten verglichen. Bei fast allen Substanzen erreicht ν_C in der Nähe der kritischen Temperatur annähernd einen oberen Grenzwert von etwas mehr als 10^{12} Hz (bei einigen Substanzen bleibt ν_C allerdings deutlich darunter). Im Bereich kleiner Temperaturen können die ν_C -Werte sehr klein werden. Beim Vergleich von τ_C mit den dielektrischen Relaxationszeiten τ_D stellt sich heraus, daß die unter der Annahme einer stetigen Rotationsdiffusion [***] abgeleitete Beziehung $\tau_D/\tau_C = 3$ in

[*] Unter chemischer Relaxation versteht man den Ausgleichsvorgang nach Störung eines chemischen Gleichgewichts.

[**] Die Korrelationszeit entspricht in etwa der Zeit, die orientierte Moleküle zur Wiederherstellung der statistischen Verteilung benötigen.

[***] Unter Rotationsdiffusion versteht man die statistische Änderung der Orientierung von Molekülen auf Grund der Brownschen Bewegung.

vielen Fällen nicht erfüllt ist. Hier wurde auf eine kürzlich erschienene Theorie von Ivanov verwiesen, wonach τ_D/τ_C kleiner wird, sobald das Molekül seine Orientierung nicht stetig, sondern sprunghaft ändert.

Ein breites Spektrum von Korrelationszeiten bedingt, wie H. S. Resing (Washington, D.C., USA) zeigte, einen scheinbaren Phasenumwandlungseffekt in der Spin-Spin-Relaxationszeit. Spin-Spin-Relaxationszeitmessungen für flüssiges Wasser in den Poren von Adsorptionskohle liefern einen empfindlichen Test für die Theorie. Der Effekt ermöglicht eine Abschätzung des Spektrums der Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion und damit eine neue Methode zum Studium der Heterogenität von Oberflächen.

Über eine neue Methode zur Bestimmung molekularer Bewegungen in Hochpolymeren berichteten K. Bergmann und K. Nawotki (Ludwigshafen/Rhein). Das Verfahren besteht darin, die tatsächlich beobachtete Linienform der magnetischen Kernresonanz durch Superposition bekannter Elementarspektren darzustellen, wobei die Gewichtungsfaktoren mit Hilfe eines Elektronenrechners ermittelt werden. Einige Ergebnisse an amorphen festen Hochpolymeren wie Polymethylmethacrylat sind: Zwischen -180 und -100°C nimmt im allgemeinen die Rotation der Methylgruppen zu; bei etwa -100°C beginnt auch die Rotation der Methylengruppen.

Ultraschallrelaxation

T. A. Litovitz (Washington, D.C., USA) gab einen Überblick über molekulare Relaxationsprozesse (z. B. Strukturrelaxation, Übergang zwischen Schwingungs- und Translationsenergie, Rotationsisomerie) als Ursache der Absorption und Dispersion von Ultraschall in Flüssigkeiten. An Hand von Ultraschalldaten in Wasser und geschmolzenen Salzen diskutierte Litovitz die Strukturrelaxation (d. h. die zeitliche Einstellung der im Gleichgewichtszustand vorliegenden Struktur) in diesen Flüssigkeiten. Von großem Interesse ist hierbei die Tatsache, daß die mit der Gitterstruktur verbundene Relaxation im allgemeinen eine Verteilung von Relaxationszeiten zeigt. Das hängt offenbar damit zusammen, daß die Scherviskosität nicht dem Arrheniusschen Gesetz folgt. Weiterhin wurden die Beziehung der Strukturrelaxation zu den Relaxationsprozessen der magnetischen Kernresonanz und der dielektrischen Polarisation diskutiert. Nach seinen Vorstellungen über das Auftreten von Relaxationsspektren sollte eine breite Verteilung von Relaxationszeiten dann auftreten, wenn die dielektrische Relaxationszeit τ_D in der Größenordnung der Strukturrelaxation τ_S liegt; ist τ_D jedoch groß gegen τ_S , so ist nur eine einzige Relaxationszeit zu erwarten.

G. Atkinson (College Park, Maryland, USA) berichtete über Ultraschallabsorptionsmessungen zur Bestimmung kinetischer Daten schneller Reaktionen in Lösung, beispielsweise über die Dissoziation von Mangansulfat in Gemischen von Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln. Die Ergebnisse sprechen für eine bevorzugte Solvation der Ionen mit Wassermolekülen. Diese müssen bei der Rekombination in zwei Teilschritten entfernt werden. Außerdem wird eine mit diesen Schritten gekoppelte, durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Komplexbildung aus den Molekülen des Wassers und des zugemischten organischen Lösungsmittels angenommen. Bei etwa 30 bis 40 MHz zeigt sich eine Ultraschallabsorptionsbande, die so scharf ist, daß sie keineswegs durch einen Relaxationseffekt verursacht sein kann. Eine Erklärung steht noch aus.

Wie G. Schwarz (Göttingen) ausführte, ist für chemische Relaxation komplizierter Prozesse, z. B. für Konformationsänderungen bei Biopolymeren, ein breites Relaxationsspektrum zu erwarten. Ein solches Relaxationsspektrum äußert sich auch in einer entsprechenden Dispersion und Absorption von Ultraschall, deren Messung Aussagen über die Kinetik des chemischen Prozesses erlaubt. Für die Helix-Coil-Umwandlung von Polypeptiden ergaben sich in Übereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen mittlere Relaxationszeiten um 10^{-7} sec.

E. W. Jones und W. J. Orville-Thomas (Aberystwyth, Wales, Großbritannien) haben durch Ultraschallabsorptionsmessungen Enthalpiedifferenzen ($\Delta H \approx 0,9$ bis $2,1$ kcal/Mol) bei Rotationsisomeren im flüssigen Zustand bestimmt. Es ergaben sich starke Abweichungen gegenüber den Werten, die man aus Infrarotdaten ($\Delta H \approx 0$ bis $0,83$ kcal/Mol) erhält. Aus Schallabsorptionsdaten ergeben sich offenbar falsche ΔH -Werte; es läßt sich zeigen, daß für die Rotation um eine C—C-Bindung die zugrundeliegenden Annahmen zur Berechnung von ΔH nicht gerechtfertigt sind. Aktivierungsenthalpien ergeben sich dagegen verhältnismäßig richtig.

Relaxation angeregter Molekülschwingungszustände

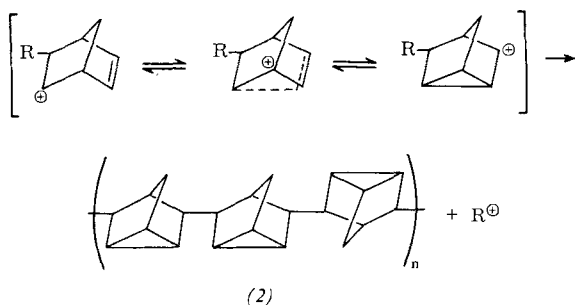
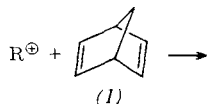
R. C. Millikan (Schenectady, N.Y., USA) gab einen Überblick über Energieübertragungsprozesse in der Gasphase. Schwingungsrelaxationen wurden nach folgenden Methoden gemessen: In günstigen Fällen sind Schwingungsrelaxationszeiten mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ bekannt. Weiter ging der Sprecher auf den Einfluß von Rotationseffekten auf

die Schwingungsrelaxation, den Schwingungsenergieaustausch bei Zusammenstößen sowie den Energieaustausch zwischen molekularen Schwingungszuständen und angeregten Elektronenzuständen von Atomen oder freien Elektronen ein.

Mit der Relaxation der Schwingungsfreiheitsgrade in binären Mischungen zweiatomiger Gase haben sich H.-J. Bauer und H. Roesler (Stuttgart) befaßt. Durch eine Austauschreaktion zwischen angeregten und nichtangeregten Molekülen verschiedener Mischungspartner werden die Relaxationsprozesse beider Partner gekoppelt. Die beiden Relaxationszeiten für die Schallabsorption des Gesamtsystems hängen in komplizierter Weise von der Zusammensetzung ab; die reziproken Relaxationszeiten stellen, über den Molenbruch aufgetragen, einen Kegelschnitt dar. Sie wurden mit Hilfe von Schallabsorptionsmessungen bei O_2/N_2 - und O_2/CO -Mischungen experimentell bestimmt. Daraus konnten die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Rückkehr in den unangeregten Zustand für die Gasmoleküle bei 300 und $365^\circ K$ berechnet werden. Diese ist z. B. für O_2 bei $300^\circ K$ bei Stößen mit O_2 $8,3 \cdot 10^{-9}$. [VB 956]

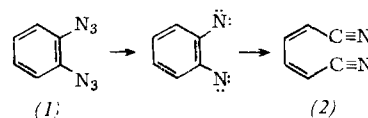
RUNDSCHAU

Die kationische transanuläre Polymerisation des Norbornadiens beschreiben J. P. Kennedy und J. A. Hinlicky. Mit $AlCl_3$ als Starter läßt sich Norbornadien, Bicyclo[2.2.1]-hepta-2.5-dien (1), bei $-123^\circ C$ in C_2H_5Cl polymerisieren. Das erhaltene amorphe Polymere (Reaktionszeit 37 min, Ausbeute 17,2 %) mit einem Molekulargewicht von 5500 ist in Benzol, Äther oder CCl_4 vollständig löslich. Bei höheren



Polymerisationstemperaturen ($-78, 0, +40^\circ C$) steigt die Ausbeute, aber die Polymeren sind teilweise vernetzt. Die Autoren nehmen an, daß das Norbornadien sich unter diesen Bedingungen wie Butadien verhält. Durch IR- und NMR-Spektroskopie wurde die Struktur eines 2.6-disubstituierten Nortricyclens (2) sichergestellt. / Polymer 6, 133 (1965) / —HI. [Rd 379]

Die thermische Zersetzung von Derivaten des o-Azidoanilins untersuchten J. H. Hall und D. R. Kamm. o-Azidoanilin läßt sich leicht mit aromatischen Aldehyden, die o- oder p-ständig stark elektronenentziehende Gruppen enthalten, zu Schiff-basen kondensieren. Deren thermische Zersetzung gibt in guten Ausbeuten 2-substituierte Benzimidazole. o-Azidoanilin liefert bei Diazotierung und Kupplung mit Phenol, p-Kresol, α -Naphthol und β -Naphthol o-Azidoazo-Verbindungen, mit N,N-Dimethylanilin und N-Methylanilin o-Azidoazo- oder o-Azidodiazamino-Verbindungen, deren thermische Spaltung zu 2-substituierten Benzotriazolen führt. Di-



azotierung von o-Azidoanilin und Behandlung mit NaN_3 gibt o-Diazidobenzol (1), dessen thermische Zersetzung in siedendem Dekalin unter Spaltung des Benzolrings 1.4-Dicyan-1.3-butadien (2) (Ausbeute 79%) liefert. / Abstracts 149. Meeting Amer. chem. Soc. 1965, 55 P / —Ma. [Rd 335]

Die Chemisorption von Stickstoff an verschiedenen Flächen von Wolfram-Einkristallen untersuchten T. A. Delchar und G. Ehrlich bei Raumtemperatur und darunter durch Messung des Kontaktpotentials gegen Platin (Platin adsorbiert Stickstoff bei Zimmertemperatur nicht). Die Elektronenaustrittsarbeit aus W wird durch Chemisorption von N_2 an der (100)-Fläche um $0,4$ eV erniedrigt, wobei atomarer Stickstoff vorliegt. Auf (111)-Flächen steigt die Austrittsarbeit um $0,15$ eV; der Stickstoff ist teils molekular, teils atomar gebunden. (110)-Flächen adsorbieren bei niedrigen Drucken ($\approx 10^{-7}$ Torr) und Zimmertemperatur keinen Stickstoff, sondern erst bei niedrigeren Temperaturen ($\approx 130^\circ K$) oder bei relativ hohen Drucken (10^{-3} Torr). Hierbei liegt der Stickstoff ebenfalls atomar vor, aber anders gebunden als an (100)-Flächen; die Austrittsarbeit ist gegenüber der an der reinen Oberfläche erniedrigt. / J. chem. Physics 42, 2686 (1965) / —Hz. [Rd 364]

Die photochemische Decarboxylierung von Acylhypoioditen eignet sich nach D. H. R. Barton, H. P. Faro, E. P. Serebryakov und N. F. Woolsey zur Herstellung von Jodverbindungen. Zur bestrahlten Lösung der Säure und Pb-Tetraacetat in einem inerten Lösungsmittel (CCl_4, C_6H_6) wird unter Rückfluß Jod bis zum Bestehenbleiben der Farbe zugesetzt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über intermediär gebildetes Acylhypoiodit, dessen Photolyse Acyloxy-Radikale liefert. Daraus entstehen unter CO_2 -Abspaltung C-Radikale, die Jod addieren (Methode a). Die Bildung von Acylhypoioditen gelingt auch durch Austauschreaktion mit tert.-Butylhypoiodit (b). Beispiele: n-Hexansäure, 100 % Jodid (a); 12-Acetoxystearinsäure, 82 % (a); 12-Oxostearinsäure, 87 % (a); Cyclohexancarbonsäure, 91 % (a), 70 % (b); Apocamphancarbonsäure, 62 % (b). / J. chem. Soc. (London) 1965, 2438 / —Ma. [Rd 351]