

Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner zur Elektrode maßgebend ist. Die elektrochemische Methode der High Level Faradaic Rectification^[1] ermöglichte erstmals befriedigende Messungen im μ sec-Bereich und erlaubte bisher die Bestimmung der kinetischen Daten von 17 strukturell verschiedenen Carbonsäuren^[2]. Die Daten sind für die Doppelschichteneinflüsse an der Elektrode korrigiert^[3] und somit die wahren Werte in 1 M Li-Halogenidlösung.

Die erhaltenen Resultate erlauben folgende Schlüsse: Vielfach verhalten sich Carbonsäuren normal, d.h. die Rekombination verläuft diffusionskontrolliert mit jeweils dem gleichen k_r -Betrag, und k_d ist der Gleichgewichtskonstanten K_c proportional. Die Reihenfolge der Beträge von k_d und K_c steht in generellem Einklang mit dem strukturbedingten Ausmaß der induktiven und mesomeren Effekte.

Abweichungen vom Normalverhalten bestehen 1. bei α - und *ortho*-Hydroxsäuren wegen der Tendenz zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken mit der Carboxygruppe im Säureanion und 2. bei Säuren mit Alkylgruppen in γ - oder *ortho*-Position. Diese hydrophoben Gruppen versteifen die Wasserstruktur in ihrer Umgebung und erschweren somit die Umorientierung der Wassermoleküle zur Bildung eines für den Protonen-Transfer geeigneten Wasserstoffbrückensystems zwischen Säureanion und hydratisiertem Proton ($H_9O_4^{\oplus}$). In 1 M Li-Halogenid erstreckte sich im Mittel dieses intermolekulare H-Brückensystem über 13,5 Å, d.h. etwa 5 Wassermoleküle, wie sich aus $k_r = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ergab.

Generell bestätigen die Resultate die erstmals von *Eigen*^[4] erkannte entscheidende Bedeutung eines über einige Wassermoleküle reichenden intermolekularen H-Brückensystems für den Protonen-Transfer bei der Dissoziation und Rekombination. Auch bei der Reduktion von H^{\oplus} -Ionen an einer Elektrode spielt dieses H-Brückensystem eine entscheidende Rolle, und zwar für den unmittelbar dem geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsschritt vorausgehenden Protonen-Transfer zur Elektrodenoberfläche.

Der für das Normalverhalten charakteristische lineare k_d - K_c -Zusammenhang entspricht einer linearen Entropiebeziehung, da die Messungen in einem Temperaturbereich (etwa 20 °C) erfolgten, in dem die Temperaturfunktion von $-\log K_c$ ein flaches Maximum durchläuft, so daß $\Delta H \approx 0$ und $\Delta H_d^{\ddagger} \approx \Delta H_r^{\ddagger}$ werden. Hierdurch wird die Bedeutung der Entropie und damit der Anordnung der Solvensmoleküle im Anfangs-, Übergangs- und Endzustand der Dissoziation für die Kinetik dieses Vorganges deutlich hervorgehoben. Im allgemeinen dissoziieren Säuren um so rascher und stärker, je hydrophiler sie sind, d.h. desto geringer die Entropieabnahme des Systems Säuremoleköl plus umgebende Solvensmoleküle bei der Dissoziation ist. Die strukturbedingte Auswirkung der induktiven und mesomeren Effekte entspricht diesem Entropieverhalten und ist offenbar dessen Ursache.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 20. Juni 1967] [VB 100]

- [1] G. C. Barker u. H. W. Nürnberg, Naturwissenschaften 51, 191 (1964).
- [2] H. W. Nürnberg, Fortschr. chem. Forsch. 8, 241 (1967).
- [3] H. W. Nürnberg, Disc. Faraday Soc. 39, 136, 160 (1965).
- [4] M. Eigen, Z. physik. Chem. NF 1, 154 (1954).

Schnelle chemische Trennungen zum Studium kurzlebiger Atomkerne

Von G. Herrmann^[*]

Durch Kernspaltung lassen sich von etwa 40 Elementen extrem neutronenreiche Atomkerne gewinnen. Um ihre Eigenschaften untersuchen zu können, müssen diese Nuklide, deren Halbwertszeiten wenige Sekunden betragen, durch schnelle chemische Trennungen isoliert werden. Dazu kann

[*] Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und
Kernchemie der Universität
65 Mainz, Postfach 606

man entweder in der chemischen Analyse gebräuchliche Methoden zu beschleunigen oder spezielle kernchemische Effekte auszunutzen versuchen.

Die erste Möglichkeit wurde an folgenden Beispielen erläutert: Anstelle von Fällungsreaktionen tritt der Isotopen- und Ionenaustausch mit vorgebildeten Niederschlägen, etwa von Halogenenkliden an Salzen von Heteropolysäuren. Lösungsmittelextraktionen lassen sich dadurch beschleunigen, daß man das Extraktionsmittel auf ein feinkörniges Pulver bringt und die wäßrige Probelösung rasch hindurchsaugt; so können Protactinium-Isotope in starker Salzsäure mit Diisobutylcarbinol rasch von einem großen Überschuß an Spaltprodukten getrennt werden. Auch die Bildung flüchtiger Hydride des Arsens, Selens, Antimons und Tellurs durch Zugabe von Zink zu sauren Lösungen erfolgt unter extremen Bedingungen – kleine Volumina konzentrierter Salzsäure und große Mengen feinen Zinkpulvers – sehr rasch. Zu den kernchemischen Effekten, die für schnelle Trennungen ausgenutzt werden können, zählen der β -Rückstoß von festen Oberflächen, durch den die Folgeprodukte kurzlebiger β -Strahler aus einem Präparat auf eine Fangfolie fliegen; die Ausbeuten hängen dabei freilich mehr von der Rückstoßenergie als von den chemischen Eigenschaften ab. Spezifischer sind chemische Reaktionen zwischen Rückstoßatomen und gasförmigen Partnern zu flüchtigen Verbindungen, etwa von Spaltiod mit Methan zu Methyljodid.

Wie diese Verfahren zum Studium kurzlebiger Nuklide angewandt werden, wurde an Arbeiten über Neutronenstrahler unter den Spaltprodukten erörtert. Nach gepulsten Bestrahlungen am Mainzer Reaktor konnten neue Neutronenstrahler bis herab zu 0,8 sec Halbwertszeit (^{140}I) nachgewiesen und deren Beiträge – ebenso wie die Beiträge der bereits bekannten Neutronenstrahler – zur verzögerten Neutronenstrahlung bei der Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen gemessen werden^[1].

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 26. Juni 1967]

[VB 101]

- [1] H. D. Schüssler, W. Grimm u. G. Herrmann, Angew. Chem. 79, 1018 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 998 (1967).

Kernresonanzstudien über Molekülbewegungen und Phasenumwandlungen in organischen Festkörpern

Von W. Müller-Warmuth^[*]

Als Beispiel für ein System mit mehreren festen Phasen wurde Toluol diskutiert: Durch vorsichtige Unterkühlung lassen sich seine Eigenschaften von der leichtflüssigen bis zur hochviskosen glasartigen Phase über weite Bereiche stetig ändern. Außerdem existiert eine kristalline Phase. Der Übergang der Phasen ineinander läßt sich anhand der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation und der zweiten Momente der Kernresonanzkurven verfolgen. – Die behinderte Rotation der Methylgruppe wurde an festen Äthern studiert^[1]. Manche Äther werden nur kristallin, einige nur glasartig fest, in anderen existieren mehrere Phasen nebeneinander, abhängig von der thermischen Behandlung. Die starken Verengungen der 1H -NMR-Linien, die beim Phasenübergang glasartig-kristallin weit unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet wurden, lassen sich durch isotrope Bewegungen ganzer Moleküle interpretieren.

Während die Rotation von Methylgruppen normalerweise erst bei höheren Temperaturen (meist oberhalb 77 K) zu Linienverengungen und zu Maxima in den Relaxationsraten führt, erwies sich bei allen drei Xylenen das zweite Moment bis zu tiefsten Temperaturen (2 K) als etwa um den Faktor 2

[*] Prof. Dr. W. Müller-Warmuth
EURATOM CCR
Ispra (Italien)

[1] K. Grude, J. Haupt u. W. Müller-Warmuth, Z. Naturforsch. 21a, 1232 (1966).

kleiner als man es für ein starres Gitter erwarten würde [2]. Ein ähnlich überraschendes Ergebnis hatten Relaxationsstudien [2]: bei einer Arbeitsfrequenz von etwa 14 MHz traten Maxima der Spin-Gitter-Relaxation bei 77 °K (*o*-Xylo), 51 °K (*p*-Xylo) und 16 °K (*m*-Xylo) auf. Die Relaxationsstärke nahm zu tieferen Temperaturen hin nur sehr langsam ab. Dieses Verhalten kann durch statistische Umorientierungsprozesse der Methylgruppen durch Tunnelleffekt beschrieben

[2] J. Haupt u. W. Müller-Warmuth, unveröffentlicht.

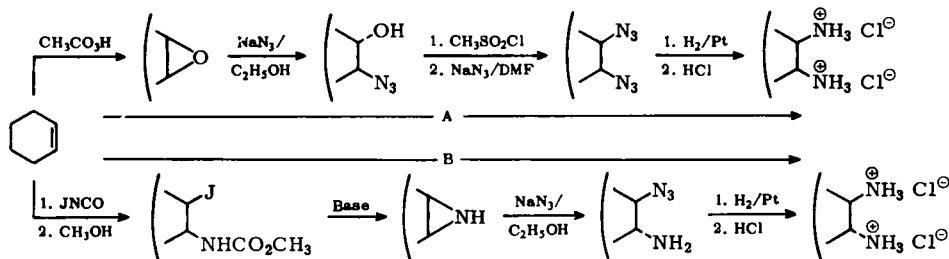
werden. Dieser Mechanismus ist auch noch bei tiefsten Temperaturen im Torsions-Grundzustand wirksam. Bei der Relaxation sind Engpässe bei der Energieübertragung zwischen verschiedenen Freiheitsgraden des organischen Festkörpers zu beachten. Als Potentialfunktion dient ein Cosinus-Gesetz mit zwei Gliedern für die Anteile mit sechs- und dreizähliger Symmetrie. Die Behindungspotentiale liegen zwischen 0,2 und 2,3 kcal/mol.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 27. Juli 1967] [VB 102]

RUNDSCHEAUS

Tris(triphenylphosphin)kobalt-dihydrid, $H_2Co(P(C_6H_5)_3)_3$ (1), ein Komplex, der molekularen Stickstoff bindet, wurde von A. Misono, Y. Uchida, T. Saito und K. M. Song durch Reaktion von Co(III)-Acetylacetonat, Triphenylphosphin und Triisobutyl-aluminium in Äther bei 10 °C unter Durchleiten von H_2 hergestellt; gelbe Kristalle, 50 % Ausbeute. Der Komplex ist sehr luftrömpfindlich und zersetzt sich bei 77 °C im Vakuum unter Entwicklung von H_2 und Benzol. Unter N_2 ändert sich die Farbe der Benzollösung von Braun nach Rot, und durch Petroläther lassen sich orangefarbene Kristalle $N_2Co(P(C_6H_5)_3)_3$ ausfällen. (1) tauscht CO gegen Wasserstoff aus und hydriert Äthylen bei Raumtemperatur. / J. chem. Soc. (London) 1967 C, 419 / -Ma. [Rd 729]

Eine Methode zur stereospezifischen Synthese vicinaler Diamine entwickelten G. Swift und D. Swern, indem sie sterisch reine Verbindungen über stereospezifisch und in guten Ausbeuten ablaufende Reaktionen umsetzen. Die zu den Stereoisomeren führenden Wege A und B seien für Cyclohexen schematisch dargestellt:



Insbesondere für die stereospezifische Synthese aliphatischer vicinaler Diamine bringt die Methode einen bemerkenswerten Fortschritt. Aus *trans*-3-Hexen wurden *meso*-3,4-Diaminohexan-dihydrochlorid (Weg B) und *threo*-3,4-Diaminohexan-dihydrochlorid in 72- bzw. 35-proz. Ausbeute gewonnen. Da sowohl *cis*- als auch *trans*-4-Methyl-2-penten rein eingesetzt werden konnten, war es möglich, den eindeutigen und glatten Verlauf aller chemischen Reaktionen von Weg A und Weg B zu prüfen, indem man beide Verbindungen sowohl nach Weg A als auch nach Weg B umsetzte: jeweils die beiden auf inversen Wegen erhaltenen der insgesamt vier Produkte sind in allen Eigenschaften gleich (nach Weg A 62-71 % Ausb., nach Weg B 59-60 %). / J. org. Chemistry 32, 511 (1967) / -Jg. [Rd 747]

Zwei L-Asparaginasen (L-Asparagin-amido-hydrolase EC 3.5.1.1.), von denen nur eine Antitumor-Aktivität zeigt, isolierten H. A. Campbell et al. aus *Escherichia coli*. B. L-Asparaginase ist seit längerem als das wirksame Antitumor-Agent im Serum von Meerschweinchen bekannt, während dieses Enzym aus Hefe oder *Bacillus coagulans* keine Wirksamkeit zeigt. Die beiden neuen Enzyme unterscheiden sich in ihren Löslichkeitseigenschaften, dem chromatographischen Verhalten und ihrer Aktivität in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Autoren reicherten die antitumor-wirksame Fraktion 90-fach an. Eine Glutaminase-Aktivität von 2 % scheint ein Charakteristikum des Enzyms zu sein. / Biochemistry 6, 721 (1967) / -Scha. [Rd 725]

Die Fluorierung von Chlorcyan liefert nach J. B. Hynes, B. C. Bishop und L. A. Bigelow unter schonenden Bedingungen interessante, zugleich Cl und N enthaltende Fluorierungsprodukte. Im direkten Verfahren wurde durch N_2 verdünntes $ClCN$ bei 94 °C in reines F_2 eingedüst ($F_2 : ClCN : N_2 = 5,3 : 1 : 10$); beim indirekten Verfahren wurde ein $Cl_2 : ClCN$ -

CF_3NCIF	$K_p \approx -32,8$ °C; farbl. stab. Gas; erste , organ. Verb. d. Formel $RNCIF$; typ. massenspektr. Komponente: ClN^+
CCl_2NF_2	wenig; farbl. stab. Gas; typische massenspektr. Komponenten: $CF^+, Cl^+, CF_2^+, CF_3N^+, CClF_2^+, CF_4N^+$
$CF_3N=NCClF_2$	$K_p \approx 5,8$ °C; gelbe Flüssig.; Verdünnung.-wärme = 5,86 kcal·mol ⁻¹ ; Trouton-Konst. = 21,0 cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹
CF_3NCl_2	$K_p = 14,9$ °C; Verdünnung.-wärme = 6,1 kcal·mol ⁻¹ ; geg. verd. Alkali sehr beständig; photolyt. zu $CF_3N^- NCF_3$

Gemisch (1:6 bis 2:1) bei -196 °C auf überschüssiges AgF_2 kondensiert und der Autoklav innerhalb 20 Std. auf Raumtemperatur gebracht. In beiden Fällen wurde das Gemisch durch Rektifizierung und Gaschromatographie getrennt. / Inorg. Chem. 6, 417 (1967) / -Jg. [Rd 746]

Die Tricyanvinylierung von Aromaten ohne elektropositive Substituenten mit Tetracyanäthylen (TCNE) gelingt nach R. Henderson und W. A. Sheppard, wenn man das Tetracyanäthylen durch Komplexbildung mit $AlCl_3$ elektrophiler macht. So reagieren Benzol, Toluol, Fluorbenzol und Naphthalin (siehe Tabelle), nicht aber Durol (sterisch bedingt) und Chlorbenzol. Das Benzolderivat beispielsweise wird durch 1-stdg. Kochen einer tief rotbraunen TCNE/ $AlCl_3$ -Lösung

Ar	$Ar-C(CN)=C(CN)_2$	
	F_p (°C)	Ausb. (%)
C_6H_5	98,3-99,2	35
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	115,5-117	23
<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	122-123	17
β -Naphthyl	174-178	20

(Molverh. 1:1) in Benzol, chromatographische Trennung an Al_2O_3 , Umkristallisation aus Benzol oder Acetonitril und Sublimation gewonnen. / J. org. Chemistry 32, 858 (1967) / -Jg. [Rd 749]