

Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner zur Elektrode maßgebend ist. Die elektrochemische Methode der High Level Faradaic Rectification^[1] ermöglichte erstmalig befriedigende Messungen im μsec -Bereich und erlaubte bisher die Bestimmung der kinetischen Daten von 17 strukturell verschiedenen Carbonsäuren^[2]. Die Daten sind für die Doppelschichtinflüsse 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*-Hydroxysäuren 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 Wassermolekeln zur Bildung eines für den Protonen-Transfer geeigneten Wasserstoffbrückensystems zwischen Säureanion und hydratisiertem Proton (H_9O_4^+). In 1 M Li-Halogenid erstreckte sich im Mittel dieses intermolekulare H-Brückensystem über 13,5 Å, d.h. etwa 5 Wassermolekeln, wie sich aus $k_r = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ergab.

Generell bestätigen die Resultate die erstmalig von *Eigen*^[4] erkannte entscheidende Bedeutung eines über einige Wassermolekeln reichenden intermolekularen H-Brückensystems für den Protonen-Transfer bei der Dissoziation und Rekombination. Auch bei der Reduktion von H^+ -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 Solvensmolekeln 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 Säuremolekel plus umgebende Solvensmolekeln 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 Halogennukliden an Silberhalogeniden oder von Alkalinukliden an Salzen von Heteropolysäuren. Lösungsmittel-extraktionen 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, Sells, 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 Spaltjod 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}J) 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).