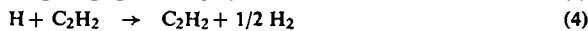
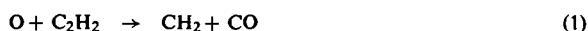


Die Reaktion zwischen Sauerstoffatomen und Acetylen bei Raumtemperatur untersuchten J. N. Bradley und R. S. Tse. Die Sauerstoffatome wurden durch Mikrowellenentladung aus molekularem Sauerstoff erzeugt. Die Konzentrationen von O, H und OH wurden aus den ESR-Spektren des reagierenden Gasgemisches bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich im wesentlichen durch die Reaktionsfolge



beschreiben. Für die (relativen) Geschwindigkeitskonstanten wurden die Werte $k_1 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_2/k_3 = 2.6 \pm 0.3$ abgeleitet. Als Nebenreaktion tritt auf



mit $k_{2a}/k_2 = 0.06 \pm 0.02$; die entstandenen OH-Radikale werden nach



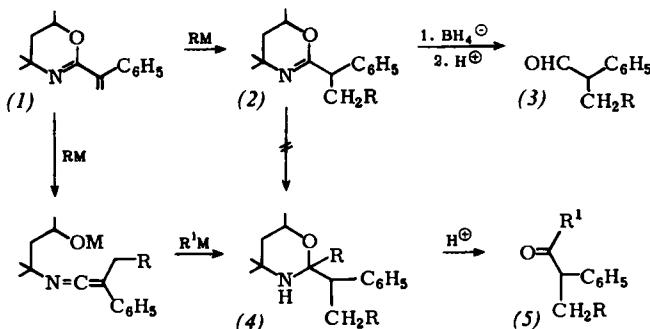
verbraucht. / Trans. Faraday Soc. 65, 2685 (1969) / -Hz. [Rd 145]

Das Phasendiagramm des Systems Niob-Wasserstoff untersuchten J. H. Pryde und C. G. Titcomb durch Messung von Druck und elektrischem Widerstand bei -78 bis $+300^\circ\text{C}$, dem Atomverhältnis $H : Nb = 0 : 1 - 0.65 : 1$ und $10^{-7} - 10^1$ Torr H₂-Partialdruck. Bei allen Temperaturen wurde gasförmiger Wasserstoff rasch vom Metall aufgenommen. Die Grenze des Zweiphasengebiets (feste Lösung + Hydrid) liegt symmetrisch um das Atomverhältnis $H : Nb = 0.256 : 1$; kritischer Punkt: 211°C , $H : Nb = 0.256 : 1$, $1 \cdot 10^{-1}$ Torr. Bei etwa 86°C treten im Zweiphasengebiet Hystereseerscheinungen im Widerstands-Temperatur-Diagramm auf, die auf eine Änderung der Gitterstruktur des Hydrids hinweisen. / Trans. Faraday Soc. 65, 2758 (1969) / -Hz. [Rd 144]

Einen bemerkenswerten Einfluß von CO₂ auf die Katalysatoreigenschaften bei der Butadiendimerisierung beobachteten J. F. Kohnle, L. H. Slaugh und K. L. Nakamaye. Die nicht-katalysierte Reaktion liefert langsam 4-Vinyl-1-cyclohexen (1), die $[(C_6H_5)_3P]_4Pt$ -katalysierte unter N₂ ebenfalls überwiegend (90–97%) (1) und etwas *trans*-1,3,7-Octatrien (2), in Gegenwart von CO₂ und unter Ausschluß von O₂ jedoch vorwiegend (2). Ähnliche Ergebnisse wurden mit $[(C_6H_5)_3P]_4Pd$ als Katalysator erzielt. Die $[(C_6H_5)_3P]_4Ni$ - und $[(C_6H_5O)_3P]_4Ni$ -katalysierte Butadiendimerisierung führt bei Abwesenheit von CO₂ vorwiegend zu 1,5-Cyclooctadien, in Anwesenheit von CO₂ hauptsächlich zu (1). Diese Beobachtungen sind für die Untersuchung der Metallkatalyse wegen des häufigen Vorkommens von CO₂ von Bedeutung. / J. Amer. chem. Soc. 91, 5904 (1969) / -Ma.

[Rd 151]

Eine einfache Synthese von α -Phenylaldehyden und -ketonen beschreiben A. I. Meyers und A. C. Kovelesky. Das gut zugängliche α -Styryldihydro-1,3-oxazin (1) wird mit Organometallverbindungen, z. B. n-Butylmagnesiumbromid, zu (4) umgesetzt (R = R' = n-C₄H₉, 73% Ausbeute), das mit Oxalsäure das Keton (5) liefert (Gesamtausbeute 68%). Mit dem



voluminöseren Cyclohexylmagnesiumbromid erhält man nur die Monoalkylverbindung (2), die mit NaBH₄ zum Aldehyd (3) reduziert werden kann (R = cyclo-C₆H₁₁, Gesamtausbeute 98%). / Tetrahedron Letters 1969, 4809 / -Kr.

[Rd 150]

LITERATUR

Einführung in die Kernchemie. Herausgeg. von K. H. Lieser. Band I der Reihe „Kernchemie in Einzeldarstellungen“. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., XVI, 720 S., 230 Abb., 103 Tab., geb. DM 78.—.

Der Autor, der an der Technischen Hochschule Darmstadt Kernchemie lehrt, füllt mit diesem Buch dankenswerterweise eine Lücke, die seit langer Zeit auf dem Gebiet der deutschsprachigen naturwissenschaftlichen Publikationen besteht. Der Student oder der Naturwissenschaftler, der sich mit der Radio- und Kernchemie vertraut machen wollte, war bisher auf die angelsächsischen Lehrbücher angewiesen. Das hatte neben der sprachlichen Seite den Nachteil, daß die in USA betriebene Form der „Nuclear Chemistry“, die in diesen Lehrbüchern den Schwerpunkt bildet, wesentlich stärker nach der Kernphysik hin orientiert ist als die „Radio- und Kernchemie“ in Deutschland. Dementsprechend werden die chemischen Gesichtspunkte und Methoden in diesen Lehrbüchern etwas vernachlässigt.

Lieser hat sein Buch ganz auf Bedürfnisse und Betrachtungsweise des Chemikers eingerichtet, der sich mit Radio- und

Kernchemie beschäftigen möchte. Darüber hinaus bietet es jedem Interessierten eine gründliche und leicht fassliche Einführung in die theoretischen Grundlagen, Arbeitsmethoden und Anwendungen dieses Gebietes.

Entsprechend der „chemischen“ Grundkonzeption dienen das Periodensystem der Elemente und der Isotopiebegriff als Ausgangspunkte der Betrachtung. Sodann werden in mehreren Kapiteln die physikalischen Grundlagen der Radio- und Kernchemie behandelt, zunächst die Eigenschaften der Atomkerne und die radioaktive Strahlung, dann die Zerfallsprozesse und Kernreaktionen. Die spezielle Arbeitsmethodik und die dabei hauptsächlich verwendeten Geräte werden in den Kapiteln Radioaktive Strahlung, Großgeräte, Gewinnung und Chemie der Radionuklide sowie Anwendungen beschrieben.

Besonders erfreulich ist, daß gerade den radio- und kernchemischen Problemen, die für den Chemiker heute besonders interessant sind und die in manchen anderen Lehrbüchern gänzlich fehlen, ausführliche Kapitel gewidmet sind, so den Isotopieeffekten und den chemischen Effekten von

Kernreaktionen. Auch die strahlenchemischen Reaktionen werden kurz behandelt. Sie gehören eigentlich nicht zum Stoff dieses Buches, aber da sie als Nebeneffekte immer wieder beim radio- und kernchemischen Experimentieren auftreten, ist ihre Erwähnung notwendig.

Neben den physikalischen Grundlagen und den chemisch besonders interessanten Problemen sind die Anwendungen der Radio- und Kernchemie in Wissenschaft und Technik der dritte Schwerpunkt des Buches. Auch das ist ein erfreulicher Unterschied zu manchen anderen Lehrbüchern, die diese Dinge nur am Rande behandeln. Eigene Kapitel sind den Kernbrennstoffen und der Reaktorchemie, der Gewinnung der Radionuklide, den künstlichen Elementen und der Isotopentrennung gewidmet. Im Kapitel Anwendung werden schließlich die radiochemischen Methoden für Analytik, Biologie, Medizin und Kosmochemie beschrieben.

Nun zum Schluß noch der Kritikkatalog des Rezensenten. Seine Kürze und die Tatsache, daß es sich in erster Linie um Kleinigkeiten handelt, mögen als Kriterium für die besondere Qualität des Buches gelten. Der Rezensent hätte sich die Abschnitte über die Altersbestimmungen und die Aktivierungsanalyse, die immerhin zu den wichtigsten Anwendungen der Kern- und Radiochemie gehören, sowie den Abschnitt über Kernmodelle etwas ausführlicher gewünscht. Ebenso dürfte auch die Messung der radioaktiven Strahlung etwas ausführlicher behandelt werden, insbesondere was die modernen Szintillations- und Halbleitermeßverfahren angeht. In einem weiteren Band der Reihe „Kernchemie in Einzeldarstellungen“ werden diese Techniken eingehend behandelt werden. Aber da viele Leser, insbesondere Studenten, sich nur die „Einführung“ kaufen werden, sollte man das meßtechnische Kapitel nicht aus diesem Grunde knapp halten. Schließlich hält der Rezensent die Radionuklidtabelle im Anhang für nicht sehr instruktiv, während die Beilage einer Nuklidkarte eine überaus lobenswerte Idee ist. Die Nuklidtabelle, die sich in fast allen Lehrbüchern der Kern- und Radiochemie eingebürgert hat, enthält kaum mehr Information als die Nuklidkarte, ist aber wesentlich weniger übersichtlich. Für denjenigen wiederum, der genauere Daten über ein Nuklid sucht, kann sie eine ausführliche Isotopen-tabelle nicht ersetzen.

G. K. Wolf [NB 856]

Solute-Solvent Interactions. Herausgeg. von J. F. Coetzee und C. D. Ritchie. Marcel Dekker, Inc., New York-London 1969. 1. Aufl., XIV, 653 S., 53 Abb., 138 Tab., geb. \$ 29.50.

Wenngleich der Lösungsmitteleinfluß auf Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage organisch-chemischer Reaktionen kürzlich zusammenfassend behandelt wurde^[1, 2], so fehlte es doch bisher an einer umfassenden Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, die diesem Lösungsmitteleinfluß zugrundeliegen. Diese Lücke wird in vorbildlicher Weise durch das vorliegende Buch geschlossen. Im ersten, von J. W. Larson und L. G. Hepler verfaßten Ka-

[1] Vgl. Angew. Chem. 80, 160 (1968).

[2] Vgl. Angew. Chem. 81, 472 (1969).

pitel („Heats and Entropies of Ionization“) wird auf 44 Seiten eine kritische Zusammenstellung der thermodynamischen Daten über die Ionisation von Brønsted-Säuren in wässriger Lösung gegeben. Das zweite Kapitel von R. G. Bates („Medium Effects and pH in Nonaqueous Solvents“) befaßt sich mit Aciditätsskalen in nichtwässrigen Lösungsmitteln und den Methoden ihrer Bestimmung (51 S.). Das dritte Kapitel von R. H. Boyd („Acidity Functions“) behandelt wichtige Aspekte des Lösungsmitteleinflusses auf Säure-Base-Gleichgewichte und umfaßt ein umfangreiches Tabellenmaterial über die H_0 - und H_- -Funktionen von Hammett für zahlreiche Säuren (121 S.). Im vierten Kapitel („Interactions in Dipolar Aprotic Solvents“) wird von C. D. Ritchie neben den Aciditäten organischer Säuren und den Geschwindigkeiten von Protonen-Transfer-Reaktionen insbesondere der Einfluß dipolar aprotischer Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen behandelt (81 S.). Die Lösungsmittelpolaritätsskala in Tabelle 4–13 auf Seite 281 wäre noch zu vervollständigen. Die selektive Solvatation von Ionen in binären Lösungsmittelgemischen und deren Bestimmung beschreibt H. Schneider im fünften Kapitel („The Selective Solvation of Ions in Mixed Solvents“) (41 S.). Während E. M. Arnett und D. R. McKelvey im sechsten Kapitel („Solvent Isotope Effect on Thermodynamics of Nonreacting Solutes“) die Konsequenzen des Lösungsmittelwechsels von H_2O nach D_2O auf die thermodynamischen Größen des Gelösten besprechen (55 S.), behandeln P. M. Laughton und R. E. Robertson im siebten Kapitel („Solvent Isotope Effects for Equilibria and Reactions“) ausführlich den Einfluß dieses Lösungsmittelwechsels auf Gleichgewichtslage und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (139 S.). Schließlich befaßt sich J. F. Garst im letzten Kapitel („Organoalkali Compounds in Ethers“) mit der Struktur ätherischer Lösungen von Organoalkalimetall-Verbindungen, wobei eingehend der Einfluß der Lösungsmittelpolarität und der Kationen- sowie Anionensolvatation auf Bildung und Dissoziation von Ionenpaaren und deren Einfluß auf Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeit behandelt werden (66 S.). Ein kurzer, allerdings fragmentarischer Anhang über Reinigungsmethoden für einige ausgewählte Lösungsmittel beschließt das Buch.

Nicht besprochen werden die solvophoben Wechselwirkungen. Auch die in der Koordinationschemie wichtigen Wechselwirkungen zwischen geeigneten Aczeptoren (z. B. Metall-Jonen) und Donor-Lösungsmitteln („Coordinating solvents“) werden kaum behandelt. Beim Umfang der behandelten Themen ließen sich einige Überschneidungen wohl nicht vermeiden (z. B. Tabelle 2-2 auf S. 52 und Tabelle AII-9 auf S. 199 sind praktisch identisch).

Die Darstellung wird durch zahlreiche Beispiele, 53 Abbildungen und 138 Tabellen aufgelockert. Fast 1600 Literaturzitate sowie ein Autoren- und ein Sachregister lassen das Buch praktisch zu einem Nachschlagewerk werden.

Insgesamt gibt das vorliegende Buch eine hervorragende Zusammenfassung aller mit der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zusammenhängenden Aspekte, und es sollte daher in keiner Institutsbibliothek fehlen.

Christian Reichardt [NB 862]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (0 62 21) 4 50 75; Fernschreiber 46 18 55 **kemia d.**

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die foto-mechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommen vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: **Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse**, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: **W. Thiel**. — Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (0 62 01) 36 35, Fernschreiber 46 55 16 vchwh d — Druck: **Druckerei Winter**, Heidelberg.