

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Analyse par activation aux neutrons des isotopes à courtes périodes*

Dans un article précédent¹, nous avons exposé le problème du dosage de traces. Rappelons que pour qu'il soit possible, il faut:

- disposer d'une méthode très sensible et parfaitement mise au point,
- éviter le plus possible les contaminations et pouvoir les évaluer de façon précise ou procéder de telle sorte qu'elles ne soient pas gênantes,
- choisir un processus tel que les pertes, qui sont inévitables lorsqu'on dose par voie chimique des quantités inférieures au μg , puissent être exactement déterminées.

L'activation aux neutrons thermiques est l'une des rares méthodes qui répondent de façon satisfaisante à ces trois impératifs. Le principe en a été donné par D. MAPPER dans *Chimia*²; nous ne reviendrons donc que sur quelques points fondamentaux.

L'activation aux neutrons (cps) qui résulte de l'irradiation de N atomes d'un élément déterminé, pendant un temps t au moyen d'un flux f de neutrons ($\text{n/cm}^2/\text{s}$) est donné par la formule

$$(1) \quad A_t = f \cdot N \cdot \sigma \cdot \theta \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T}} \right)$$

dans laquelle σ est la section efficace, θ la fraction isotopique et T la période de l'isotope radioactif formé.

On a donné le nom de facteur de saturation S à l'expression:

$$S = \left(1 - e^{-\frac{0,693 t}{T}} \right)$$

Les mesures se feront sur les rayons γ plus sélectifs et dont l'intensité est plus facile à mesurer, les phénomènes d'absorption étant le plus souvent négligeables.

Après irradiation de l'échantillon dans la pile, on effectue le spectre gamma au moyen d'un spectromètre à un ou plusieurs canaux. La position des pics sur les abscisses (fig. 2 et 3) donne l'énergie des rayons (MeV) et permet d'identifier l'isotope qui les émet. La hauteur des pics est, d'autre part, proportionnelle à A_t , donc au nombre d'atomes radioactivés et permet de connaître la concentration de l'élément qui leur a donné naissance. S'il se forme lors de l'irradiation plusieurs isotopes radioactifs, la détermination directe sans mise en solution n'est possible que si les spectres de ces divers isotopes ne se superposent pas à celui qui sert au dosage, sinon il faudra avoir recours à un certain nombre de séparations chimiques, ce qui est le cas le plus fréquent.

Sensibilité. Isotopes à courtes et longues périodes

La formule (1) montre que la sensibilité de la méthode par activation dépend:

- de l'intensité du flux de neutrons f (cette dernière est donc fixée par le réacteur utilisé),
- de σ et θ (valeurs se rapportant à l'atome irradié),
- du nombre d'atomes N , c'est-à-dire de la concentration de l'élément à doser, qui est donc relativement très faible, puisqu'il s'agit de doser des traces de substance.

La sensibilité est directement proportionnelle à ces trois facteurs qui sont en somme déterminés par les conditions de l'analyse et que nous ne pouvons donc pas modifier. Par contre, la sensibilité dépend aussi du facteur de

* Résumé d'une conférence donnée à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre 1961 à Bienne.

¹ D. MONNIER, *Chimia* 13 (1959) 314.

² D. MAPPER, *Chimia* 14 (1960) 241.

saturation $S = 1 - e^{-\frac{0,693t}{T}}$ et croît avec lui. Il varie de 0 à 1 lorsque le temps t varie de 0 à l'∞. Pour avoir une sensibilité maximum, il faut donc que le facteur de saturation soit aussi proche que possible de 1, c'est-à-dire que le rapport t/T soit très grand ce qui implique que $t \gg T$. Pratiquement, comme le montre la courbe de la fig. 1, il est inutile que t soit plus grand que $5T$. On se

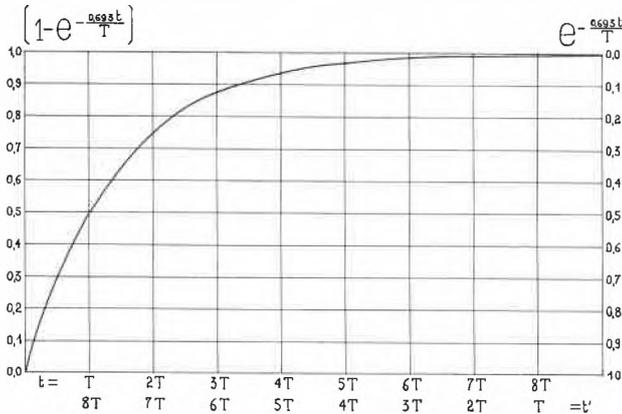


Fig. 1. Activation et désintégration

contente même souvent de $t = 2T$ et parfois même moins lorsqu'on gagne sur le temps t plus qu'on perd en sensibilité.

Il est évident que plus t sera petit, plus le dosage sera rapide et plus le temps d'occupation de la pile (qui est

coûteux) sera court. Mais t ne peut être petit que si T l'est encore davantage. D'où l'intérêt d'utiliser pour le dosage, des isotopes à courtes et très courtes périodes.

Si les spectres γ des isotopes qui se forment au cours de l'irradiation n'interfèrent pas avec celui de l'isotope à doser, la détermination directe de l'activité peut se faire en quelques secondes et même moins si on dispose d'un appareillage perfectionné. Malheureusement, le plus souvent, des séparations seront nécessaires, elles devront être très rapides et d'autant plus que T sera plus petit. Pour le cobalt 60 m p.ex. ($T = 10,5$ min) la sensibilité diminue de moitié toutes les 10 minutes environ. Le problème analytique doit donc être complètement ré-examiné à ce point de vue et de nouvelles techniques devront être introduites.

Quelle que soit la méthode de séparation utilisée, il est évident qu'on ne peut éviter les pertes qui, dans certains cas sont très élevées (plus de 50%). Quant aux contaminations, il n'y a pas à en tenir compte puisque les impuretés provenant des réactifs, des récipients ou des poussières, ne présentent pas de radioactivité à moins que l'air du laboratoire ou les parois des ustensiles ne renferment des isotopes instables.

Détermination des pertes

Pour la mesure exacte des pertes, deux méthodes sont possibles, l'une radiochimique que nous croyons originale, l'autre chimique ou physique-chimique. En quelques mots et à titre d'exemple, nous allons résumer un tra-

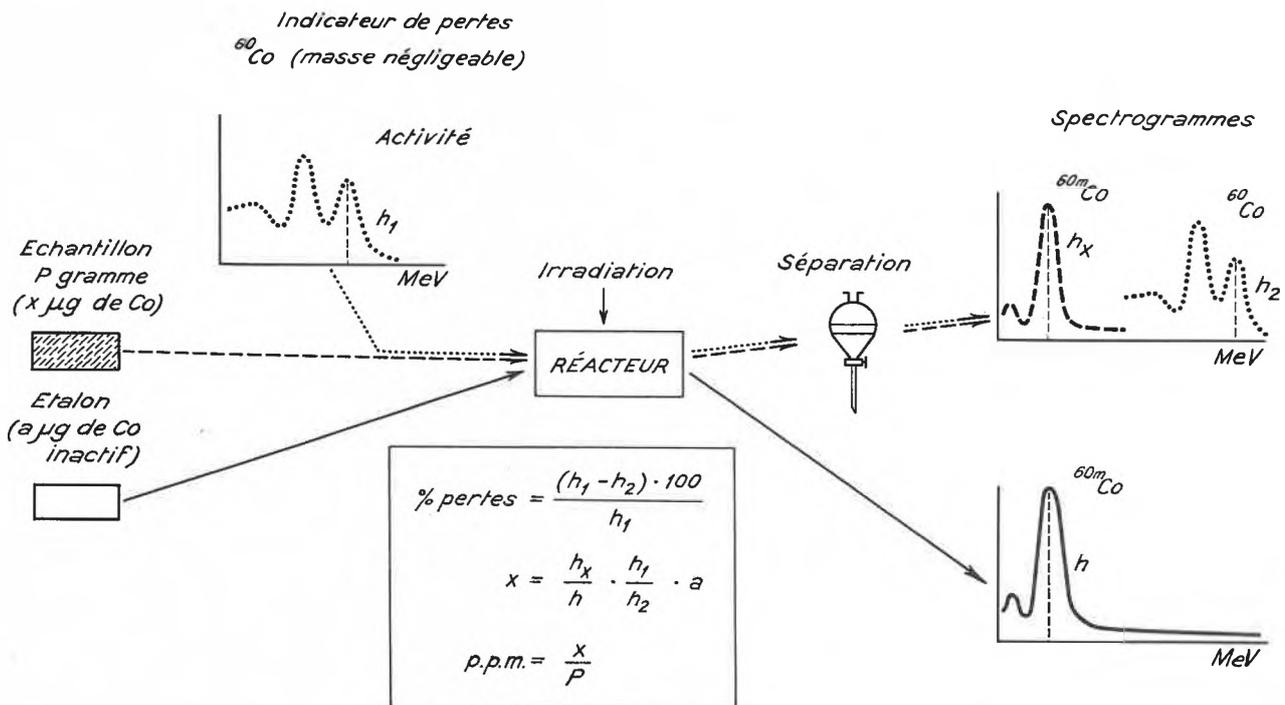


Fig. 2. Dosage de traces par activation
Isotopes à courte période
Indicateur radiochimique de pertes

vail³ que nous avons fait sur les isotopes à courtes périodes. Il s'agissait de doser des traces de cobalt dans un échantillon renfermant du fer et du manganèse. Le cobalt naturel ⁵⁹Co, soumis aux neutrons d'un réacteur donne deux isotopes radioactifs le cobalt 60; $T = 5,2$ ans, rayon γ : 1,17 et 1,33 MeV, et le cobalt 60 m; $T = 10,5$

tillon renfermant du manganèse actif dont les rayons γ gênent, une séparation s'impose. Il s'agit de choisir, parmi le grand nombre de celles que nous proposons les techniques analytiques, la plus rapide. La plupart sont inutilisables parce que trop longues, y compris celle des échangeurs d'ions. Les meilleurs résultats ont été obtenus

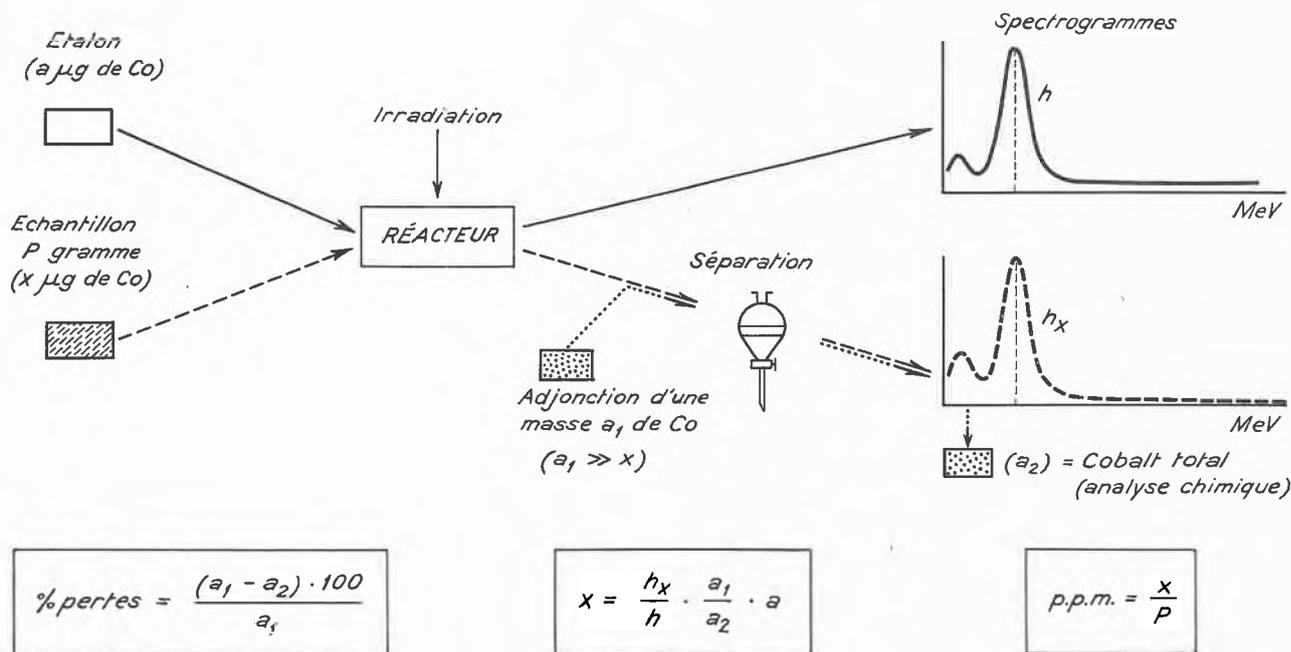


Fig. 3. Détermination des pertes
Méthode chimique

min, rayon γ : 0,059 MeV. C'est ce dernier qui nous a servi au dosage. Les figures 2 et 3 en donnent la marche à suivre.

Dans les deux méthodes, on irradie simultanément un étalon de teneur connue en cobalt ($a \mu\text{g}$) et l'échantillon ($x \mu\text{g}$ de cobalt). Après une irradiation de 20 min environ, on effectue le spectre gamma de l'étalon et on mesure la hauteur (h) du photopic du cobalt 60 m à 0,059 MeV, compte tenu du temps de désintégration t' (voir plus loin). Elle est proportionnelle à l'activité de cet isotope donc aussi à la concentration de l'élément à doser. Les pics du cobalt 60 n'apparaissent pas sur le spectre, la longue période de celui-ci fait qu'il ne s'en forme que des quantités telles, dans le temps consacré à l'activation (20'), que les radiations émises sont indécélables.

Pour la détermination radioactive des pertes (fig. 2), on ajoute à l'échantillon, avant l'irradiation pour gagner du temps, un peu de cobalt 60 de masse négligeable dont on a établi le spectre gamma. L'activité de cet isotope est donc exactement connue par la hauteur h_1 du pic correspondant à 1,33 MeV. Après l'irradiation, l'échan-

par extraction; en effet, en une seule opération de quelques minutes, il est possible de séparer avec le toluène et le β -nitroso- α -naphtol, 70 à 80% de cobalt et ceci sans dispositif spécial. Après séparation du manganèse et du fer, le spectre gamma de la fraction renfermant le cobalt donne trois pics caractéristiques, celui de cobalt 60 m (0,059 MeV) de hauteur h_x et les deux du cobalt 60 (1,17 et 1,33 MeV) dont nous mesurons la hauteur h_2 du second. La différence entre h_1 et h_2 permet de calculer les pertes. On fait la correction sur h_x et on compare la valeur obtenue avec celle de l'étalon (h) qui correspond à $a \mu\text{g}$ du cobalt. Il est alors facile de calculer la teneur en cobalt de l'échantillon (voir fig. 2).

Pour la détermination des pertes par voie chimique (fig. 3), on ajoute à l'échantillon, après irradiation, une quantité connue exactement et relativement grand a_1 (qq. mg) de cobalt inactif, on effectue diverses opérations analytiques puis on mesure, d'une part, l'activité du cobalt 60 m (h_x) et, d'autre part, on détermine par spectrophotométrie (ou toute autre méthode) la quantité totale de cobalt restant (a_2). De a_1 et a_2 , on détermine les pertes et on procède comme indiqué dans la fig. 3.

³ D. MONNIER et W. HAERDI, *Helv. Chim. Acta XLIV* (1961) 1565.

Tableau 1: Dosage de traces

	Avantages	Inconvénients
<i>Méthode d'activation</i> (isotopes de moyennes et longues périodes)	Sensibilité Pertes calculables Pas de contaminations gênantes	Appareillage coûteux Forte radioactivité Danger : a) Radiations externes b) Radiations internes Irradiations longues (temps d'occupation de la pile) Dosages de longue durée Contamination radioactive des récipients
<i>Méthode d'activation</i> (isotopes de courtes et très courtes périodes)	Sensibilité Pertes calculables Pas de contaminations gênantes Pas de danger dû aux poussières et vapeurs radioactives Irradiation très courte Dosages très rapides Pas de contaminations des récipients	Appareillage coûteux, (mais rapport $\frac{\text{coût app.}}{N. \text{ d'anal}}$ faible) Danger des radiations externes seulement Méthodes de séparations très rapides Nécessité d'être à proximité d'un générateur de neutrons
<i>Méthodes chimiques</i>	Pas de danger dû à la radioactivité Appareillage peu coûteux Pas de contamination des récipients	Pertes et contaminations difficiles à évaluer Sensibilité moindre Analyses de longue durée

Mesure du temps t'

Il est évident que les hauteurs h et h_x se rapportant au cobalt 60 m ont été calculées, pour le temps $t' = 0$, c'est-à-dire à ce qu'elles étaient à la fin de l'irradiation. En effet, l'activité A_t de l'isotope forme, donnée par la formule (1) décroît très rapidement si T est petit. Cette décroissance peut être calculée par la formule :

$$A_{t'} = A_t \cdot e^{-\frac{0,693 t'}{T}}$$

t' étant le temps qui s'écoule entre la fin de l'irradiation et le moment où, lors du tracé du spectre gamma, on passe par le maximum du pic servant à la mesure de l'activité $A_{t'}$ soit le pic 0,059 MeV pour le cobalt 60 m (spectromètre à 1 canal).

Il ressort de cette formule que le rapport $\frac{t'}{T}$ doit être aussi petit que possible (v. fig. 1, ordonnées de droite et abscisses inférieures). Si, par exemple $\frac{t'}{T} = 1$, la sensibilité au moment de la mesure est diminuée de moitié. Ainsi toutes les opérations qui se font entre la fin de l'irradiation et la mesure d'activité devront être aussi rapides que possible et ceci d'autant plus que T sera petit. En pratique, si on ne dispose pas d'un matériel très perfectionné, il sera difficile d'utiliser des isotopes dont T est inférieur à la minute.

Remarques

Dans la méthode radiochimique, le spectre du cobalt 60 et celui du cobalt 60 m n'interfèrent pas si la quantité d'indicateur (^{60}Co) n'est pas trop grande. La mesure des activités se fait donc sans difficultés. Dans le cas contraire par contre, en effectuerait la mesure de l'activité de l'indicateur de longue période après la disparition totale de l'isotope utilisé pour le dosage. Dans le cas du cobalt 60 m p. ex., après une heure il ne reste plus que le $1/100^e$ à peu près de l'activité initiale et le $1/1000$ après $1 \frac{1}{2}$ h.

D'autre part, il est préférable d'effectuer la mise en solution qui peut être assez longue, avant l'irradiation. Au cours de cette opération, il faut évidemment éviter toute contamination.

En ce qui concerne les pertes, il faudra examiner dans chaque cas s'il est préférable d'augmenter la rapidité des opérations au dépens des pertes ou au contraire s'il vaut mieux sacrifier quelques minutes pour une séparation plus minutieuse, car la sensibilité est fonction de ces deux facteurs.

Le tableau 1 résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

D. MONNIER

Ecole de Chimie, Université de Genève

Zur Kenntnis der Chemie einfacher β -Hydroxyfurane

1. Mitteilung über einfache β -Hydroxyfurane*

Auf die sogenannten « β -Hydroxyfurane» stießen wir erstmals, als wir unsere Muscarinsynthese ausarbeiteten¹. Das Schlüsselprodukt $C_8H_{13}O_2N$ (I) zur Synthese sämtlicher Muscarinisomere wies keine Enoleigenschaften auf, sondern lag als ungesättigtes Keton vor. Das unsubstituierte β -Hydroxyfuran ist in der Literatur jedoch als phenolische Verbindung beschrieben worden². Es sind aber Zweifel an der Struktur dieser Verbindung mehrmals geäußert worden³. Zudem ist über die Chemie einfacher, d. h. nichtaromatisch substituierter bzw. kondensierter β -Hydroxyfurane sehr wenig bekannt. Wir haben deshalb die ausgearbeitete Reaktionsfolge zur Synthese nichtbasisch substituierter β -Hydroxyfurane benutzt:

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2462; C. H. EUGSTER, F. HÄFLIGER, R. DENSS und E. GIROD, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 205.

² H. H. HODGSON und R. R. DAVIES, *J. Chem. Soc.* 1939, 806, 1013.

³ A. P. DUNLOP und F. N. PETERS, *The Furans*, Reinhold, New York 1953, S. 174 ff. – P. S. BAILEY und J. V. WAGGONER, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 159. – M. P. CAVA, C. L. WILSON und C. J. WILLIAMS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2303. – ADRIEN ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, London 1959, S. 211 ff. – A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *Heterocyclic Chemistry*, London 1960, S. 189.

Pyrotritorsäurehydrazid (II)⁴ wurde nach CURTIUS abgebaut und ins Benzylurethan (V) bzw. Isopropylurethan (IV) ($C_{14}H_{15}NO_3$) bzw. $C_{10}H_{15}NO_3$ übergeführt. Hydrolyse der Urethane mit 6-n H_2SO_4 -Äthanol (2:1) während 5 Stunden bei 100° lieferte das gesuchte 2,5-Dimethyl- Δ^2 -furenidon-(4) (VI), $C_6H_8O_2$.

Seine Reindarstellung ist nicht einfach. Sie erfolgte im wesentlichen durch Destillation an einer Drehbandkolonne sowie durch mehrfaches Chromatographieren der Spitzenfraktionen an Kieselgel-Celite mittels Benzol-Äther-Gemischen. Eigenschaften: Kp. 70–71°/13 mm; λ_{max} 260 m μ , ϵ_{max} 12200 (Alkohol); farbloses Öl mit starkem Geruch nach frischgebackenem Brot; wenig löslich in Wasser, jedoch hygroskopisch; färbt sich an der Luft rasch gelblich; polymerisiert beim Stehen zu strukturell unbekanntem harzigen Produkten; reduziert Neßlers, Fehlings sowie Tollens' Reagens schon in der Kälte. Hypojodit baut die Substanz sehr rasch zu Jodoform ab. Die Eisenchloridreaktion ist zunächst negativ, nach einigem Stehen aber braunrot.

⁴ H. B. STEVENSON und J. R. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 2529.

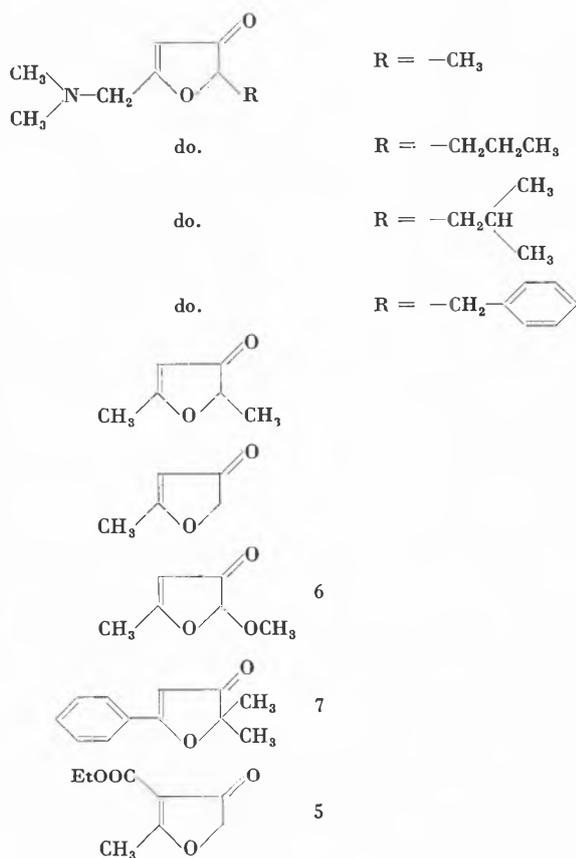


Tabelle I

	cm ⁻¹		ϵ	
	1712	1604	261 m μ	10300
	1706	1608	262	10100
	1706	1610	261	10920
	1704	1604	265	8750
	1712	1610	260	12200
	1706	1610	258,5	?
6	1715	1608	?	?
7	1701	1610	220 242 303	8980 8170 18300
5	1718/1709	1608	212 260	10160 12200
		CCl ₄		Äthanol

2-Methyl- Δ^2 -furenidon-(4) ($C_5H_6O_2$), VIII, wurde aus VII (Substanz «B» von BECKER⁵) durch Verseifen mit 4-n H_2SO_4 unter Rückfluß und gleichzeitiger Decarboxylierung hergestellt. Die Substanz konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden. Die Synthese des unsubstituierten Furenidons ist bisher noch nicht gelungen.

UV- sowie IR-Spektren der verschiedensten Furenidone (vgl. Tabelle) beweisen eindeutig das Vorliegen von $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen. Ein Enolgehalt (« β -Furanolform») gibt sich im IR und NMR nicht zu erkennen (geschätzte Nachweisgrenze etwa 1% Enolgehalt). Zusatz einer starken organischen Base (Triäthylamin) zu einer alkoholischen Lösung von VI oder VII verschiebt das Maximum der UV-Absorption nicht. Die in der Tabelle aufgeführten Furenidone mit basischer Seitenkette⁹ verhalten sich wie die nichtbasischen Furenidone.

O-Alkylierungen und O-Acylierungen an VI blieben erfolglos. Hingegen kann VII ohne Schwierigkeit mittels Essigsäureanhydrid/Natriumacetat (8 Stunden bei 100°) in ein Enolacetat $C_{10}H_{12}O_5$ (Kp. etwa 70°/0,1 Torr, λ_{max} 246 m μ in Alkohol; IR (CCl_4): 1795/1767 (Enolacetat), 1718 (Ester), 1618 (Furandoppelbindung) übergeführt werden.

Alkali baut VI rasch zu Essigsäure und Acetoin (IX) ab. Das Furenidon VI besitzt reduzierten Carbonylcharakter (bildet kein normales Semicarbazon, Phenylsemicarbazon, *p*-Nitrophenylsemicarbazon). Die Formulierung als zyklische Enoläther erklärt die Säurestabilität der Furenidone nicht. Unserer Ansicht nach sind die Furenidone vielmehr als *vinylloge Lactone* aufzufassen, wobei eine Resonanzstabilisierung im Sinne der Grenzformeln X möglich erscheint.

Bemerkungen

1. Einfache « β -Hydroxyfurane» existieren nicht in der Furanform. Sie liegen als $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone vor. Für sie wird der Name *Furenidone* in Anlehnung an Furanidin (Tetrahydrofuran) vorgeschlagen.
2. Das von HODGSON und DAVIES beschriebene β -Hydroxyfuran hat nicht die Eigenschaften unserer Furenidone. Wahrscheinlich stellt es kein β -Hydroxyfuran vor. Für das von VOTOČEK und MALACHTA aus Keto-

rhamonsäure hergestellte «2-Methyl-3-hydroxyfuran»⁸ ist eine Furenidonstruktur nicht auszuschließen.

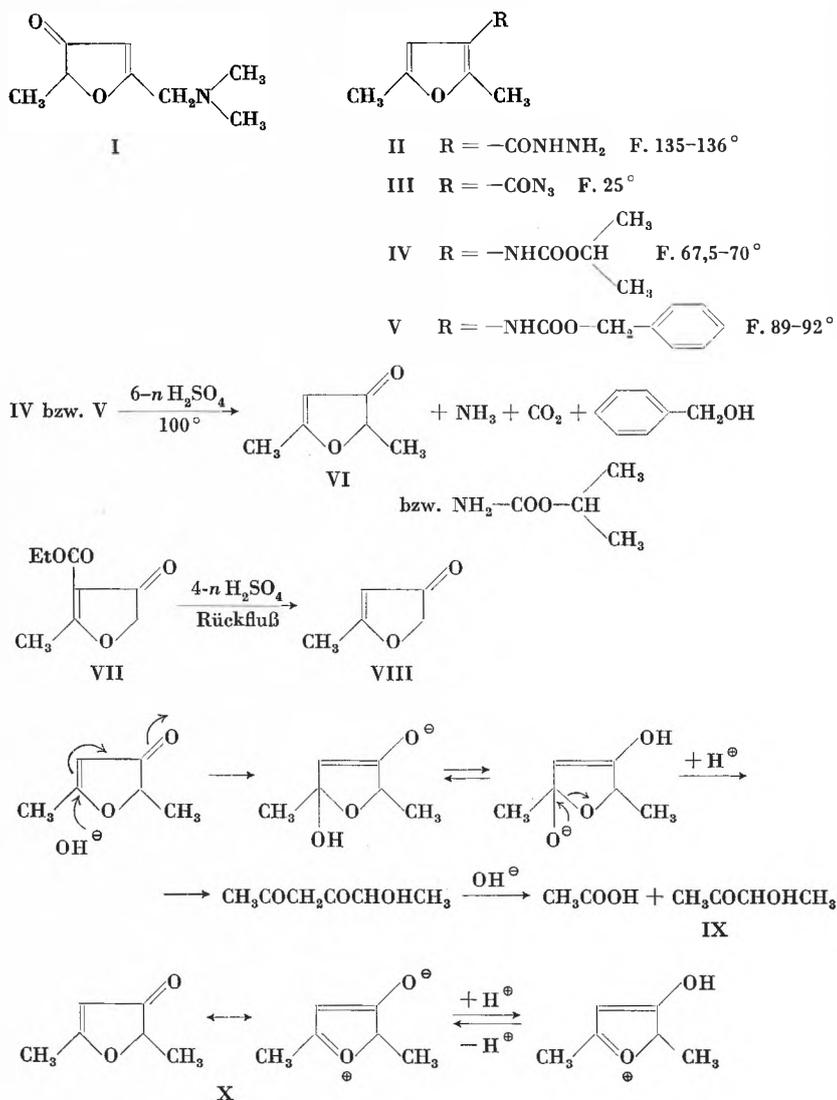
3. Furenidone sind gegenüber Säuren sehr stabil. Sie sind alkaliempfindlich, wobei der Ring aufgespalten wird. Furenidone entsprechen in ihren allgemeinen Eigenschaften eher vinyllogen Lactonen als $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen.
4. Kernresonanzspektren stehen im Einklang mit den angegebenen Furenidonstrukturen. Sie werden in der ausführlichen Mitteilung diskutiert werden.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 1763 « β -Hydroxyfurane») sowie von der J. R. Geigy AG, Basel.

C. H. EUGSTER, KURT ALLNER⁹
und RUTH ELLEN ROSENKRANZ¹⁰

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Formelschema



⁵ A. BECKER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1114. – R. RICHTER, *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 1123, 2318, 33 (1950) 20, 35 (1952) 478, 1115.

⁶ H. HENECKA, *Chem. Ber.* 82 (1949) 32. Die Substanzprobe verdanken wir den Herren Prof. Dr. M. VISCONTINI und W. TRABER.

⁷ Bullatenon: W. PARKER, R. A. RAPHAEL und D. I. WILKINSON, *J. Chem. Soc.* 1958, 3871. Wir sind Herrn Prof. Dr. A. RAPHAEL, Glasgow, für die Übersendung einer Probe reinen Bullatenons sehr dankbar.

⁸ E. VOTOČEK und S. MALACHTA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1 (1929) 449, 4 (1932) 87.

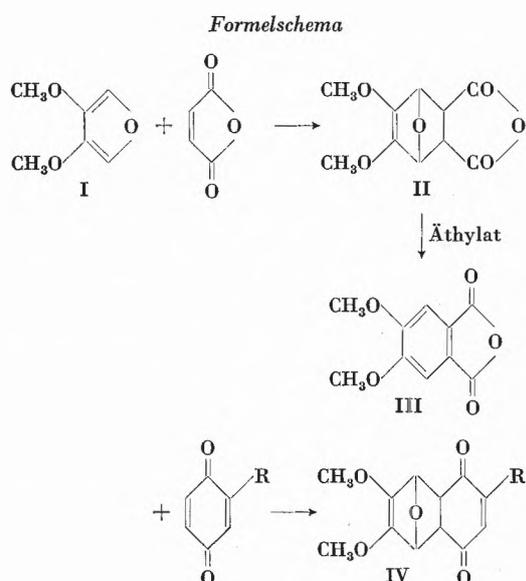
⁹ Die basisch substituierten Furenidone sind in der Dissertation KURT ALLNER, Universität Zürich 1960, beschrieben.

¹⁰ Diplomarbeit Universität Zürich 1959.

Diels-Alder-Reaktionen mit einem aktivierten Furan: 3,4-Dimethoxyfuran

2. Mitteilung in der Reihe « β -Hydroxyfurane»*

Es ist bisher nie gelungen, Furan mit einfachen Chinonen zu stabilen Addukten zu vereinigen. Substitution des Furans durch α -Acetoxygruppen führt nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Dienaktivität¹. Demgegenüber stellen wir fest, daß 3,4-Dimethoxyfuran $C_6H_8O_3$, I, ein recht aktives Dien darstellt. Seine Darstellung erfolgte nach W. M. HOEHN². Sdp. 71,5 bis 72°, λ_{max} 212 m μ , ϵ 7000 (Alkohol); IR (CCl₄) zwei intensive Banden in der Doppelbindungsregion (bei 1631 und 1570 K).



I reagiert mit Maleinsäureanhydrid exotherm zum stabilen Addukt II ($C_{10}H_{10}O_6$, F. 92–93°, IR (KBr) 1866/1786 (Anhydrid), 1692 (gespannte, cisoider Endiolätherdoppelbindung). Die Struktur des Adduktes ergibt sich aus der mit Äthylat bewerkstelligten Wasserabspaltung, die zur Metahemipinsäure bzw. deren Anhydrid III führte. Im NMR-Spektrum des Produktes II erscheinen nur drei Arten von Protonen, die im Verhältnis 2 : 2 : 6 stehen.

Die gespannte Doppelbindung in II reagiert leicht mit Phenylazid zu einem Triazolinderivat, $C_{16}H_{15}N_3O_6$, F. 177°. Die Doppelbindung lagert auch leicht Halogene an. Das Dibromid konnte kristallisiert werden: F. 121,5°, $C_{10}H_{10}Br_2O_6$, IR: 1869/1786 (in Chlf).

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ M. P. CAVA, C. L. WILSON und C. J. WILLIAMS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2303.

² *Chem. Abstr.* 31 (1937) 1800.

I und Benzochinon ergeben ein gelbes Addukt IV ($R = H$), $C_{12}H_{12}O_5$, F. 90–91°, λ_{max} 220/370 m μ ³, IR 1695 (Doppelbindung), 1678/1661 (Endiongruppierung). Die Substanz ist instabil und läßt sich nicht unzersetzt im Hochvakuum sublimieren. Über ihre sterische Einheitlichkeit können noch keine Aussagen gemacht werden.

I und Toluchinon kondensieren zum homologen Addukt IV ($R = CH_3$), $C_{13}H_{14}O_5$, F. 80°, IR (KBr) 1695, 1672, 1623 K. Eine eventuell mögliche quaternäre Stellung der Methylgruppe, die aus einer Diels-Alder-Addition an der substituierten Stelle des Toluchinons folgen würde, konnte am kristallisierten Produkt durch NMR-Messungen ausgeschlossen werden⁴: Die Methylgruppe befindet sich an einem ungesättigten C-Atom. Über die sterische Einheitlichkeit dieses Adduktes kann ebenfalls noch keine Aussage gemacht werden. Versuche zur Enolisierung der Endionsysteme in IV gelangen bisher nicht; es konnten keine Hydrochinone hergestellt werden. Desgleichen verliefen Oxydationsversuche zu entsprechenden Chinonen bisher negativ.

I wurde ferner kondensiert

- mit Maleinsäuredimethylester ($C_{12}H_{16}O_7$, Öl, Sdp. 115–120°, 0,001 Torr, im Kugelrohr),
- mit Acrylnitril ($C_9H_{11}NO_3$, Öl, Sdp. 100–105°, 0,001 Torr, Kugelrohr),
- mit Acrylsäuremethylester ($C_{10}H_{14}O_5$, Öl, Sdp. 85–90°, 0,001 Torr, Kugelrohr).

Diels-Alder-Kondensationen mit 3,4-Dimethoxyfuran führen demnach in solchen Fällen direkt zu sonst nicht leicht zugänglichen *Endioläthern*. Die Reaktionsfähigkeit dieser Gruppe erscheint in den obengenannten Verbindungen durch den Einbau in einen gespannten Fünfring sowie durch den benachbarten Äthersauerstoff gegenüber elektrophilen Reagenzien noch erhöht.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 1763, « β -Hydroxyfurane»).

³ Absorptionsspektren ähnlicher Endionsysteme siehe z. B. P. A. ROBINS und J. WALKER, *J. Chem. Soc.* 1952, 646, 1610; M. F. ANSELL und G. T. BROOKS, *J. Chem. Soc.* 1956, 4521.

⁴ Die NMR-Spektren der Substanzen II und IV wurden von den Herren Dr. A. MELERA, Varian AG, Zürich, und von Dr. W. VON PHILIPSBORN, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, aufgenommen. Ihre Diskussion erfolgt in der ausführlichen Mitteilung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und A. HOFMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Anwendung radiochemischer Analysenmethoden zur Bestimmung von Zink- und Calciumspuren in Gallium*

Summary

The method of thermal neutron activation analysis has been utilized for the determination of calcium and zinc traces in metallic gallium. This method allows to measure amounts of calcium as low as one p.p.m. by counting the calcium- ^{45}Ca β -activity after chemical separation. In return, the method could not be used for zinc traces, as a (n, p) nuclear reaction appeared in presence of the fast neutrons.

The isotopic dilution method has been found successful for the analyses of zinc traces in metallic gallium. A sensitivity of 0.01 p.p.m. has been reached by counting the zinc- ^{65}Zn activity in a scintillation spectrometer.

Die von der modernen Metallurgie an die Reinheit der Metalle gestellten Anforderungen werden immer größer und erfordern deshalb auch sehr empfindliche Analysenmethoden. Dank ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit leisten die radiochemischen Analysenmethoden in vielen Fällen sehr gute Dienste.

Bestimmung der Ca-Verunreinigung in Ga

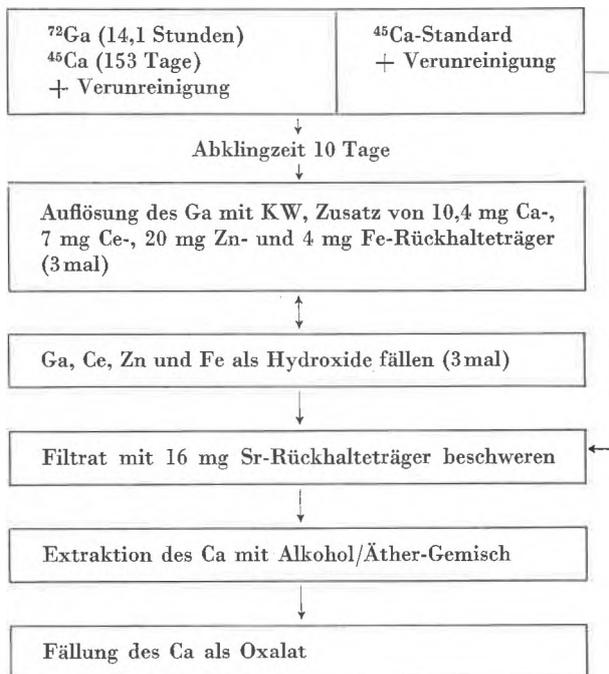
Wir wollen uns kurz die kernphysikalischen Eigenschaften des Elementes Ca in Erinnerung rufen und ersehen aus Tabelle 1, daß ^{41}Ca wegen zu langer und ^{49}Ca wegen zu kurzer Halbwertszeit sich zur Ca-Bestimmung auf neutronenaktivierungsanalytischem Weg nicht eignen. Der %-Anteil des inaktiven Ausgangsisotopes ^{46}Ca ist sehr klein. Demgegenüber läßt sich ^{44}Ca sowohl in bezug auf den Isotopenwirkungsquerschnitt als auch des %-Anteils genügend aktivieren. In Anbetracht der Halbwertszeit des ^{45}Ca von 164 Tagen ließen wir unsere Proben in Saclay bei $1,9 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$ bestrahlen.

Tabelle 1: Kernphysikalische Eigenschaften des Ca

Inaktives Ausgangsisotop, Anteil in %	Isotopenwirkungsquerschnitt (barn)	Halbwertszeit des aktiven Isotopes
^{40}Ca 96,97	0,22	^{41}Ca $1,1 \cdot 10^5 \text{ a}$
^{44}Ca 2,06	0,67	^{45}Ca 164 d
^{48}Ca 0,0033	0,25	^{47}Ca 4,7 d
^{48}Ca 0,185	1,1	^{49}Ca 8,8 n

Das Vorgehen bei der chemischen Aufarbeitung von Analysen- und Standard-Proben geht aus Tabelle 2 hervor. Nach einer Abklingzeit von 10 Tagen war die Aktivität des Ga praktisch unmeßbar. Das mit Königswasser in Lösung gebrachte Ga wurde mit Ca-, Ce-, Zn- und Fe-Rückhalteträger beschwert, und Ga, Ce, Zn und Fe wurden als Hydroxide gefällt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Reinigungsoperation versetzten wir das Filtrat der Hydroxidfällung mit Sr-Rückhalteträger und

Tabelle 2: Aufarbeitung der Ga (Ca)-Analysenproben



trennten Ca und Sr durch Extraktion des Ca mit einem Alkohol/Äther-Gemisch^{1, 2}.

Das nunmehr radiochemisch reine Ca fällten wir zur Herstellung der Meßpräparate als Oxalat und führten das Oxalat nach Abschluß der Messungen, welche mit einem Geiger-Müller-Endfensterzählrohr ausgeführt wurden, durch Glühen in Carbonat über, zur Bestimmung der chemischen Ausbeute des Trennungsganges. Wir konnten den Selbstabsorptionseffekt der weichen β -Strahlung vernachlässigen, da alle Präparate annähernd gleiche Schichtdicke aufwiesen. Die radiochemische Reinheit unserer ^{45}Ca -Präparate überprüften wir durch Messung des radioaktiven Zerfalles während 45 Tagen.

Die aus zwei Doppelbestimmungen an zwei verschiedenen Ga-Proben erhaltenen Resultate sind die folgenden³:

$$\begin{aligned} \text{Ga 1233 K}_4 &: 1,6 \text{ p.p.m.} \pm 0,25 \\ \text{Ga 1267 R} &: 5,6 \text{ p.p.m.} \pm 1,1 \end{aligned}$$

Bestimmung der Zn-Verunreinigung in Ga

Die Möglichkeit zur Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse scheint im vorliegenden Falle aus Tabelle 3 hervorzugehen. Die Aktivierung wurde im Reaktor «Saphir» des E.I.R. in Würtenlingen vorgenommen;

* Mitgeteilt an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ Hb. quant. anal. Chem. IIIb (1956) 8.

² MORRISON und FREISER, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry* (1957) S. 140, 198.

bekanntlich kann in Würenlingen zu aktivierungsanalytischen Zwecken nur während einiger Stunden bestrahlt werden; bei dieser Sachlage und unter Berücksichtigung der in Tabelle 3 aufgeführten Eigenschaften war es offensichtlich, daß sich unsere Gehaltsbestimmung nur durch Messung der $^{69\text{m}}\text{Zn}$ -Aktivität ausführen läßt.

Tabelle 3: Kernphysikalische Eigenschaften des Zn

Inaktives Ausgangsisotop, Anteil in %	Isotopenwirkungsquerschnitt (barn)	Halbwertszeit des aktiven Isotopes
^{64}Zn 48,9	0,44	^{65}Zn 245 d
^{68}Zn 18,6	{ 1,00	^{69}Zn 52 nn
	{ 0,097	$^{69\text{m}}\text{Zn}$ 13,8 h
^{70}Zn 0,62	0,085	$^{71\text{m}}\text{Zn}$ 3 h

Die chemischen Trennungsoptionen werden in Tabelle 4 schematisch zusammengestellt. Durch die Bestrahlung mit thermischen Neutronen entsteht aus Ga neben anderen Radionucliden auch $^{69\text{m}}\text{Zn}$ und ^{72}Ga mit einer Halbwertszeit von 14,1 Stunden. $^{69\text{m}}\text{Zn}$ und ^{72}Ga unterscheiden sich also in ihrer Halbwertszeit nur um 0,3 Stunden. Da zudem sowohl $^{69\text{m}}\text{Zn}$ wie ^{72}Ga γ -Strahler sind, so muß Zn von Ga sehr scharf abgetrennt werden können. Diese Bedingung erfüllten wir durch kontinuierliche fünffache Extraktion des Ga mit Diisopropyläther aus 7,5 m HCl unter Verwendung der in Abb. 1

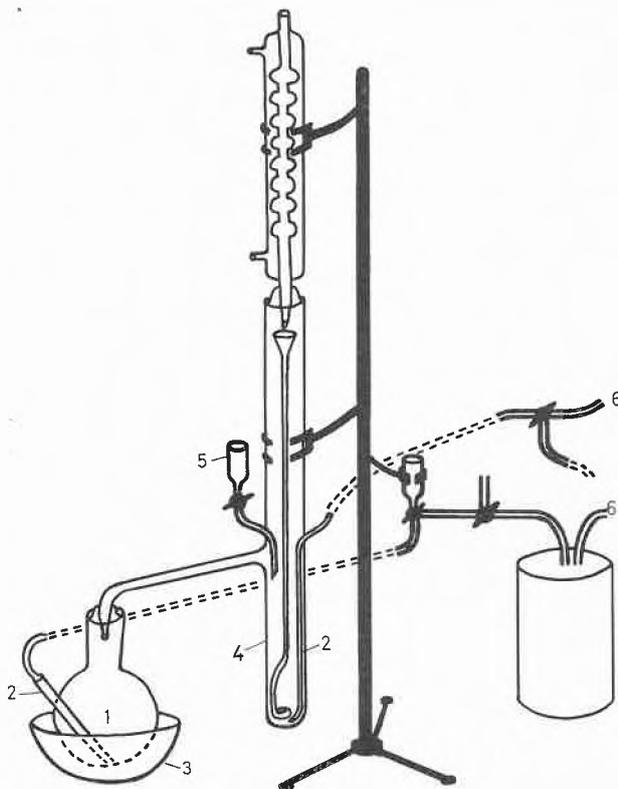
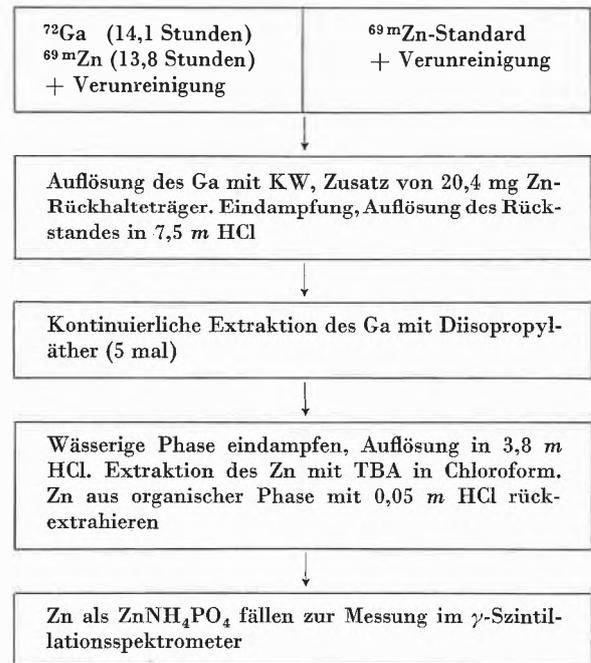


Abb. 1. Apparatur zu kontinuierlicher Extraktion des Ga mit Diisopropyläther. 1 Äther, 2 Absaugrohr, 3 Pil, 4 Extraktionskolonne, 5 Einlauf, 6 Vakuum

Tabelle 4: Aufarbeitung der Ga (Zn)-Analysenproben



abgebildeten Apparatur, nachdem Zn-Rückhalteträger zugegeben wurde³. Der Reinigungsprozeß wurde durch Extraktion des Zn aus der wässrigen Lösung mit Tribenzylamin gelöst in Chloroform abgeschlossen⁴. Aus der Extraktionslösung wurde das Zn anschließend mit verdünnter Salzsäure rückextrahiert und als ZnNH_4PO_4 gefällt.

Die radiochemische Reinheit des $^{69\text{m}}\text{Zn}$ wurde durch Messung des radioaktiven Zerfalls während 24 Stunden kontrolliert. Diese Reinheitsprüfung war jedoch wegen der möglichen Gegenwart von ^{72}Ga ungenügend, und unsere Proben wurden deshalb zusätzlich im γ -Szintillationsspektrometer untersucht. Das sich aus den zahlreichen γ -Übergängen des ^{72}Ga ergebende Spektrum unterscheidet sich sehr deutlich von demjenigen des $^{69\text{m}}\text{Zn}$, welches einen einzigen γ -Übergang bei 0,438 MeV aufweist. Die Abbildungen 2 und 3 geben die γ -Spektren eines reinen $^{69\text{m}}\text{Zn}$ -Präparates bzw. eines ^{72}Ga -Präparates wieder.

Die Messung der Radioaktivität erfolgte im Energiebereich des γ -Überganges mit Hilfe eines γ -Szintillationsspektrometers.

Die für vier verschiedene Ga-Proben festgestellten Zn-Verunreinigungen sind unerwartet hoch⁵:

Ga 1173:	3,1‰ Zn \pm 0,6
Ga 1176:	3,9‰ Zn \pm 0,8
Ga 1199 K ₂ :	2,8‰ Zn \pm 0,6
Ga 1210:	3,5‰ Zn \pm 0,7

³ NACHTRIEB und CONWAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 4035.

⁴ MOHLEMANN, LEDDICOTTE und MOORE, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1939.

⁵ KREIENBÜHL und LERCH, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

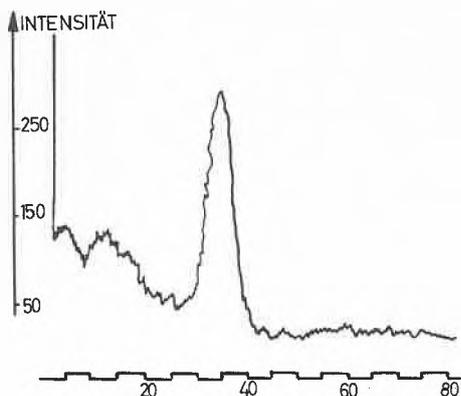


Abb. 2. γ -Spektrum des Zn-69m für ein 20- γ -Ca-Standard

Als Erklärung für diese hohen Werte vermuten wir eine durch die Gegenwart von schnellen Neutronen verursachte Sekundärreaktion:



Sie bewirkt eine künstliche Erhöhung der ${}^{69\text{m}}\text{Zn}$ -Aktivität.

Aus diesen Gründen versuchten wir die Zn-Verunreinigung in Ga unter Anwendung der Methode der Isoto-

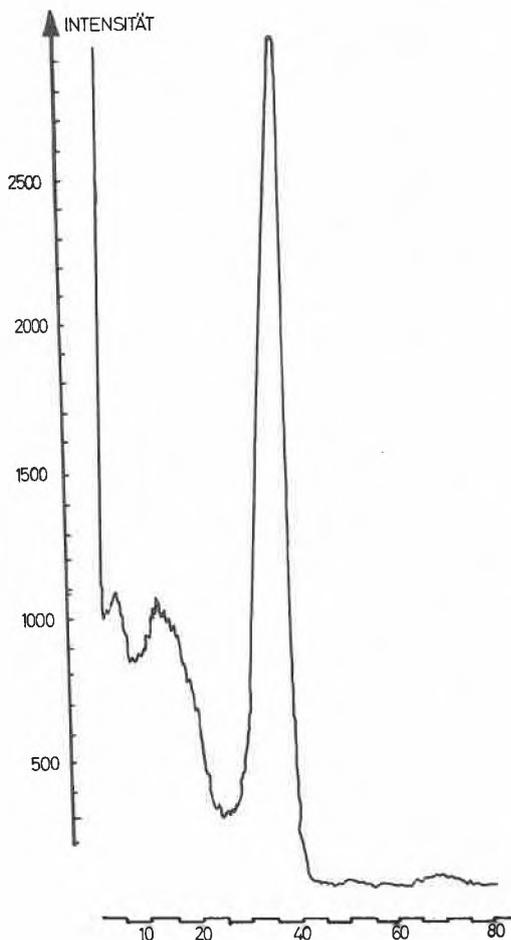


Abb. 3. γ -Spektrum des Zn-69m aus 115 mg Ga(Zn)-Probe

Tabelle 5: Prinzip der Isotopenverdünnungsmethode

Ga-Schmelze inaktiv	+	${}^{65}\text{Zn}$ als Tracer aktiv
Homogene Verteilung des ${}^{65}\text{Zn}$ in Ga bei 400 °C unter Atmosphärendruck		
Entnahme von 10 g Ga-Vergleichsproben aus der Schmelze; Bestimmung der Radioaktivität nach Aufarbeitung des Zn zu ZnNH_4PO_4 -Präparaten		
Ausheizen der Ga-Schmelze bei 600 °C im Vakuum, Entnahme von 20 g Ga-Vergleichsproben; Bestimmung der Radioaktivität nach Aufarbeitung des Zn zu ZnNH_4PO_4 -Präparaten		

penverdünnung zu bestimmen. Das Prinzip dieser Methode geht aus Tabelle 5 hervor. Das ${}^{65}\text{Zn}$ stellen wir durch Bestrahlung von spektralreinem Zn (JOHNSON und MATTHEY) im Reaktor «BEPO» des A.E.R.E. in Harwell bei einem Neutronenfluß von 10^{13} n/cm²s während 27 Tagen her. Die Radioaktivität des gleichzeitig gebildeten ${}^{69\text{m}}\text{Zn}$ war nach einigen Tagen abgeklungen und für uns nicht mehr meßbar.

Die Radioaktivität wurde im γ -Szintillationsspektrometer durch Messung der Impulsraten in Energiehöhe des ${}^{65}\text{Zn}$ -Peaks (1,114 MeV) bestimmt. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die nach und vor dem Reinigungsprozeß gemessenen Spektren. Man könnte annehmen, daß in der gereinigten Ga-Probe kein ${}^{65}\text{Zn}$ anwesend sei. Bei Erhöhung der Meßzeiten im obengenannten Energiebereich des ${}^{65}\text{Zn}$ -Peaks konnten jedoch reproduzierbare Aktivitäten festgestellt werden.

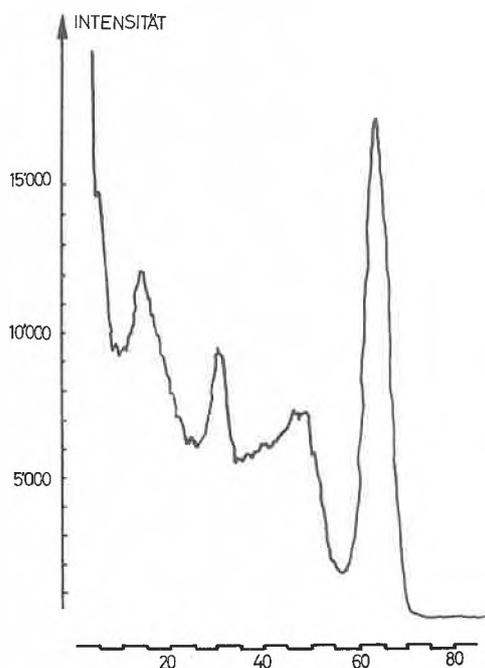


Abb. 4. γ -Spektrum einer nicht ausgeheizten Ga(Zn)-Probe

Tabelle 6

Ausgangssubstanzen	Probenentnahme	Resultate der Messungen			
		Background	Aktivität vor dem Reinigungsprozeß	Aktivität nach dem Reinigungsprozeß für 0,2 p.p.m. Zn	Aktivität nach dem Reinigungsprozeß für 0,02 p.p.m. Zn
2400 g Ga markiert mit 500 mg aktivem Zn; ^{65}Zn -Aktivität = 500 μc	10 g Ga	2,3 ips	700 ips	0,7 ips	0,07 ips
2400 g Ga markiert mit 500 mg aktivem Zn; ^{65}Zn -Aktivität = 1,6 mc	20 g Ga	0,67 ips	1100 ips	1,1 ips	0,11 ips

Tabelle 6 gibt die bei zwei Versuchen erreichten Empfindlichkeiten wieder. Im ersten Fall ist offensichtlich, daß 0,1 bis 0,2 p.p.m. die Grenze der Nachweisbarkeit

darstellen. Im zweiten Fall konnte eine Empfindlichkeit von 0,01 bis 0,02 p.p.m. dank besseren Versuchsbedingungen erreicht werden; in diesem zweiten Falle stellten wir folgende Zn-Verunreinigung fest⁵.

Ga 1274 f: 0,05 p.p.m. \pm 0,01

Diese Arbeit konnte dank der großzügigen finanziellen Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ausgeführt werden, wofür wir an dieser Stelle danken möchten. Zu weiterem Dank sind wir dem Forschungsinstitut der AIAG in Neuhausen verpflichtet, welches uns Muster verschiedener Reinheitsstufen und seine Installationen zur Verfügung stellte.

Von PIERRE LERCH und LEO KREIENBÜHL

Radiochemisches Laboratorium des Instituts für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern

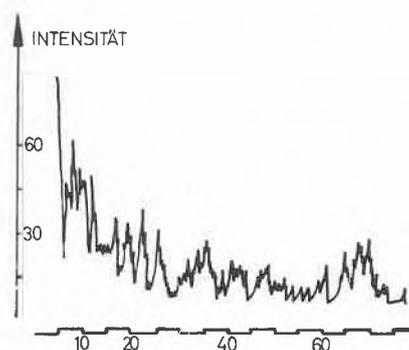


Abb. 5. γ -Spektrum einer ausgeheizten Ga(Zn)-Probe

Auto-atténuation de la radiation β dans les sources radioactives épaisses*

Summary

In measuring β -radioactivity of thick sources, one has to take in account the phenomenon of self-weakening in the source. The present paper shows if the choice of the distance between source and counter on one hand, and of the chemical nature of the support on the other hand, are well chosen, it is possible to find a self-weakening correction curve that is exponential. The values of the necessary parameters are given for three radioisotopes of different β -energies: phosphorus-32, calcium-45 and carbon-14.

La mesure de la radioactivité β des sources épaisses doit tenir compte de l'auto-atténuation de la radiation β dans la source. Suivant l'épaisseur de celle-ci, elle peut être considérable. Pour calculer la correction nécessaire, plusieurs moyens ont été proposés; le plus souvent on attribue au phénomène une allure purement exponentielle:

$$A(m) = A_{\infty}(1 - e^{-\tau m})$$

* Communiqué à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre à Bienne.

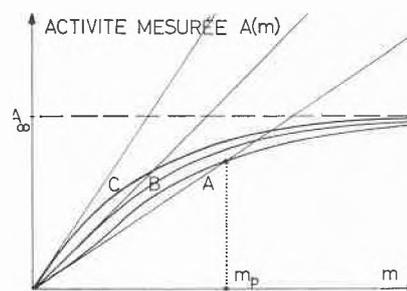


Fig. 1. Activités mesurées de sources en fonction de leur épaisseur massique

où $A(m)$ est l'activité mesurée, m l'épaisseur massique de la source et A_{∞} l'activité maximum pour les sources très épaisses. Le coefficient τ est le coefficient d'absorption de la radiation β qui varie avec le radioisotope, d'après l'énergie de la radiation β .

Nous avons montré¹ que le phénomène était beaucoup plus complexe et dépendait notamment de la nature

¹ P. LERCH, *Helv. Physica Acta* 26 (1953) 663.

chimique de la source, de celle de son support et des caractéristiques géométriques du dispositif de mesure. A l'auto-absorption pure de la radiation β s'ajoute en effet une auto-diffusion qui peut aller jusqu'à inverser le phénomène et augmenter le taux de comptage plutôt que de le diminuer, pour les faibles épaisseurs.

Le graphique de la fig. 1 montre les trois cas qui peuvent se présenter:

- A) une auto-atténuation dans laquelle l'auto-diffusion joue un rôle prépondérant aux faibles épaisseurs, avec augmentation du taux de comptage d'abord, puis rapide diminution ensuite,
- B) une auto-atténuation purement exponentielle,
- C) une auto-atténuation avec diminution plus rapide du taux de comptage dès les épaisseurs les plus faibles.

Pour chaque courbe $A(m)$, la tangente à l'origine représente le taux de comptage d'une source mince, donc, sans auto-atténuation de la radiation β .

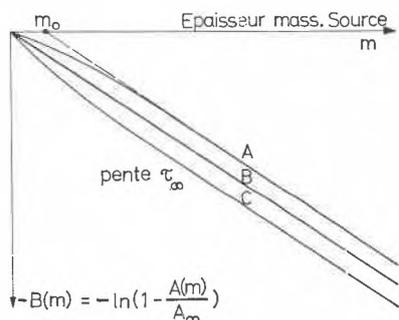


Fig. 2. Courbes d'auto-atténuation $B(m)$

Les courbes $B(m)$ de la fig. 2 constituent une manière commode de reporter graphiquement le phénomène:

$$B(m) = \ln \left(1 - \frac{A(m)}{A_\infty} \right)$$

elles font apparaître deux paramètres déterminant *grosso modo* leur nature: la pente asymptotique τ_∞ et l'abscisse à l'origine de l'asymptote m_0 .

Parmi les facteurs qui altèrent de manière appréciable le caractère exponentiel de la courbe $A(m)$, le plus important semble être l'efficacité géométrique; en particulier, la distance qui sépare la surface de la source du volume sensible du détecteur a une influence notable sur le paramètre m_0 ^{1, 2}, abscisse à l'origine de l'asymptote à la courbe $B(m)$.

Un autre facteur joue un rôle aussi très appréciable, c'est le facteur de rétrodiffusion du support; ainsi des supports construits en matières de nombre atomique différent donnent-ils des courbes $B(m)$ dont le paramètre m_0 varie de l'une à l'autre^{1, 2}.

² P. LERCH et A. VOCEL, *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* (en parution).

Par contre ces deux facteurs ne semblent avoir qu'une influence négligeable sur la valeur de la pente de l'asymptote τ_∞ , contrairement à d'autres: énergie de la radiation β , nature chimique de la substance de la source, tassement de la source, notamment.

Le présent travail s'est attaché plus particulièrement à étudier les causes des variations du paramètre m_0 , et à les mesurer. Pour plusieurs détails expérimentaux, et notamment les modes de préparation des sources, différents suivant l'énergie des radiations β , le lecteur voudra bien consulter les travaux cités plus haut.

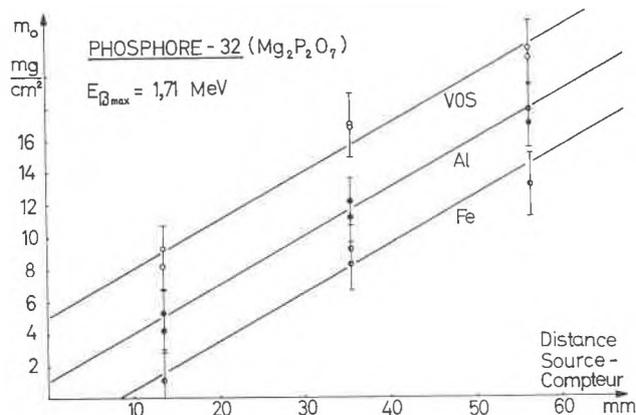


Fig. 3. Variations du paramètre m_0 pour le phosphore-32

Pour trois radioisotopes émetteurs β purs assez communément employés: le phosphore-32, le calcium-45 et le carbone-14, les figures 3 à 5 donnent les variations de

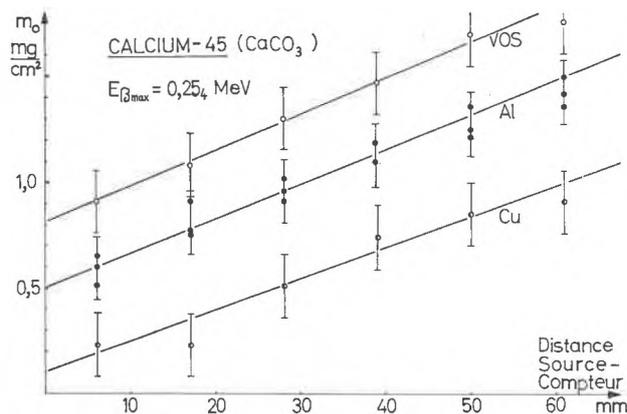


Fig. 4. Variations du paramètre m_0 pour le calcium-45

l'abscisse à l'origine m_0 pour des supports de natures diverses et des sources placées à différentes distances du détecteur. Les droites obtenues dans les trois cas montrent bien que m_0 varie toujours proportionnellement à la distance qui sépare la source du volume sensible du détecteur. Le paramètre m_0 croît toujours avec cette distance. De plus, le paramètre m_0 est toujours d'autant plus élevé que le nombre atomique moyen du support est plus bas.

Ces résultats ont un grand intérêt pratique. En effet, ils permettent de déterminer les conditions expérimentales favorables pour obtenir des courbes d'auto-atténuation dont l'allure est sensiblement exponentielle. Pour cela, il suffit d'associer à une distance déterminée un support de nombre atomique convenable, ou inversement. Lorsque l'auto-atténuation est exponentielle, les corrections pour l'auto-atténuation peuvent être calculées avec plus de facilité que dans le cas général. En effet, dans ces conditions et pour des épaisseurs qui ne sont pas trop grandes, le facteur d'auto-atténuation $S(m)$ est sensiblement donné par l'exponentielle:

$$S(m) = \frac{A_{\infty} (1 - e^{-\tau_{\infty} m})}{A_{\infty} \tau_{\infty} m} \approx e^{-\frac{\tau_{\infty} \cdot m}{2}}$$

Il suffit de connaître les valeurs du paramètre τ_{∞} pour calculer $S(m)$. Celles-ci sont données à la fig. 6. Les courbes de cette figure montrent bien que les variations

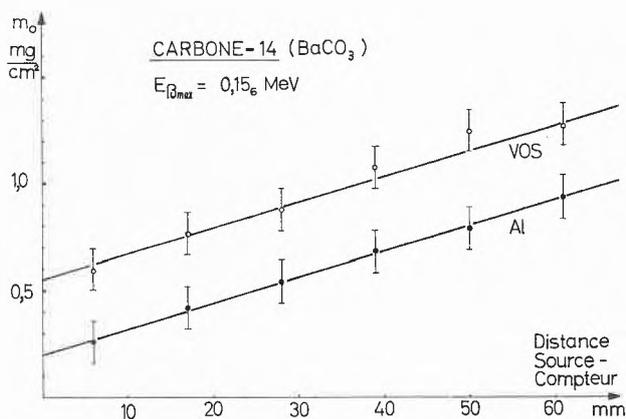


Fig. 5. Variations du paramètre m_0 pour le carbone-14

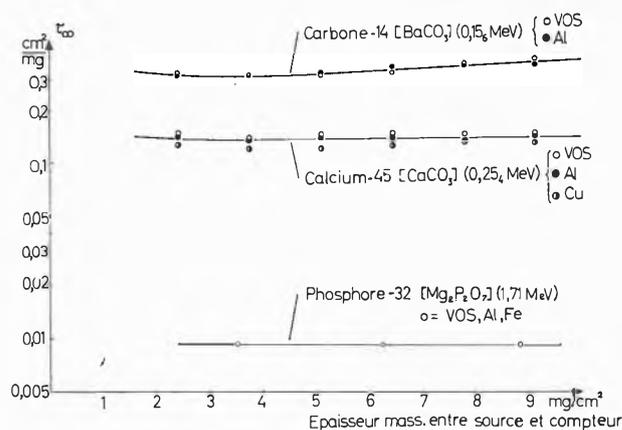


Fig. 6. Variations du paramètre τ_{∞} pour les trois radioisotopes considérés

de la distance entre la source et le compteur, et les changements de la nature du support n'influencent que peu le paramètre τ_{∞} . Dans des conditions relativement étendues, ce paramètre ne dépend que de l'énergie des radiations β , de la nature chimique de la source et du tassement de la substance.

En conclusion, la connaissance des paramètres m_0 et τ_{∞} , permet de choisir des conditions de mesure favorables où le calcul de la correction pour l'auto-atténuation de la radiation β est bien facilité.

Ce travail n'a pu être réalisé que grâce à l'appui de la Commission pour la Science Atomique du Fonds National de la Recherche Scientifique, que nous tenons à remercier ici très vivement pour son aide.

PIERRE LERCH et Mme A. VOGEL-LUDIN

Institut de Radiophysique Appliquée,
Université et Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

Détermination de faibles quantités de radiostrontium dans les os humains*

Summary

The measurement in human bones of the contamination by the strontium-90 from the stratospheric radioactive fallout requires highly sensitive apparatus. In this paper, a Geiger-Müller gas-flow counter having a high efficiency with a very low background is described. It is designed to have a great stability for measurements covering period of one to many days. The characteristics of the counters are given, as well as a summary of the data of the contamination found in bones for Switzerland in 1960.

Dans les retombées radioactives stratosphériques, l'un des radioéléments les plus dangereux est certainement le strontium-90 de période 28 ans, que sa qualité d'alcalino-terreux rend assimilable par les tissus osseux, et sa radioactivité β pure (0,54 MeV), plus particulièrement efficace pour léser cette partie de l'organisme. Par désin-

tégration, il donne de l'yttrium-90 également radioactif, de période 64,2 heures, émetteur β pur (2,24 MeV). La surveillance du niveau du radiostrontium dans les os humains présente donc une certaine importance.

Elle est relativement malaisée, à cause des quantités extrêmement faibles que l'on y trouve, de l'ordre du picocurie par g de calcium (ou sunshine unit, s.u.) ou moins. Il faut recourir aux méthodes de «low level counting». Parmi celles-ci, l'emploi d'un compteur de Geiger-Müller à source interne, entouré d'un anneau de compteurs fonctionnant en anticoincidence, a donné de bons résultats¹. Le présent travail a pour but de rechercher les caractéristiques et les conditions de fonctionnement optima du compteur central d'un tel dispositif: géométrie élevée proche de 2π , background très bas, stabilité de fonctionnement pendant plusieurs jours consécutifs,

* Communiqué à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 23 septembre à Bienne.

¹ P. LERCH et P. BERCIER, *Bull. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 67 (1960) 223.

Tableau I: Influence des dimensions et forme de l'anode

type d'anode	distance anode-source (m m)	tension moyenne au centre du palier (Volt)	longueur du palier (Volt)	pente du palier % par 100 V	efficacite relative (C P M)
Cr-Ni. simple	5,0	1000	3 50	2,3	3 065
	7,5	1037	3 75	2,0	29 85
	10,0	1050	4 00	2,8	29 30
	12,5	1060	4 25	7,4	28 35
	15,0	1170	75	13,0	2800
Cr-Ni boule en Verre finale	7,5	12 00	200	25,0	15 50
Au-Ni boule Au-Ni finale	3,0	1 000	50	2,4	3060
	5,0	1000	200	1,3	3030
	7,5	10 00	3 50	0,3	3015
	10,0	1012	3 75	0,6	3015
	12,5	10 25	3 50	0,7	2980
	15,0	1075	4 00	1,0	2880

grâce à un palier suffisant. La coupe de ce détecteur est représentée à la fig. 1; il travaille sous circulation per-

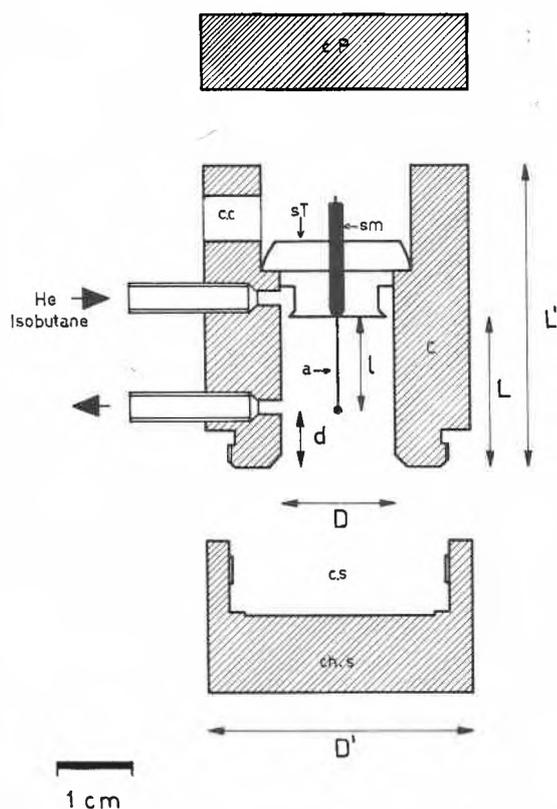


Fig. 1. Coupe du compteur de Geiger-Müller à circulation gazeuse

manente d'un mélange d'hélium (99%) et d'isobutane (1%).

Le tableau I montre l'influence de certaines caractéristiques de l'anode: forme de l'extrémité, conductibilité d'une boule terminale éventuelle et sa distance à la source. Les différentes pentes des paliers obtenus montrent que les effets de pointe et distorsions du champ électrique sont très réduits par l'emploi d'une boule terminale conductrice d'or-nickel; la longueur du palier n'est que peu diminuée et l'efficacité géométrique légèrement améliorée. Les conditions optima sont obtenues pour une distance boule-source égale à 7,5 mm.

Dans le graphique de la fig. 2, l'efficacité du compteur, son background et la pente de son palier sont donnés en fonction de la longueur de la cathode pour deux distances de la boule terminale à la source. Pour obtenir le meilleur palier, il est clair qu'une longueur de la cathode voisine de 20 mm conserve une haute efficacité géométrique, pour un background un peu élevé il est vrai. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une boule terminale dont le diamètre est inférieur à 0,4 mm.

Suivant la méthode de séparation radiochimique utilisée, la source à mesurer est mince ou épaisse; ce dernier cas est encore le plus fréquent actuellement.

Le tableau II montre qu'une conductibilité électrique de la source et de son support sont de première importance pour maintenir une efficacité géométrique élevée; l'isolation de la source est capable de diminuer l'efficacité géométrique jusqu'à plus de 50%! Préalablement au comptage, le traitement des sources épaisses au graphite

Tableau II: Influence de la conductibilité électrique de la source et de son support

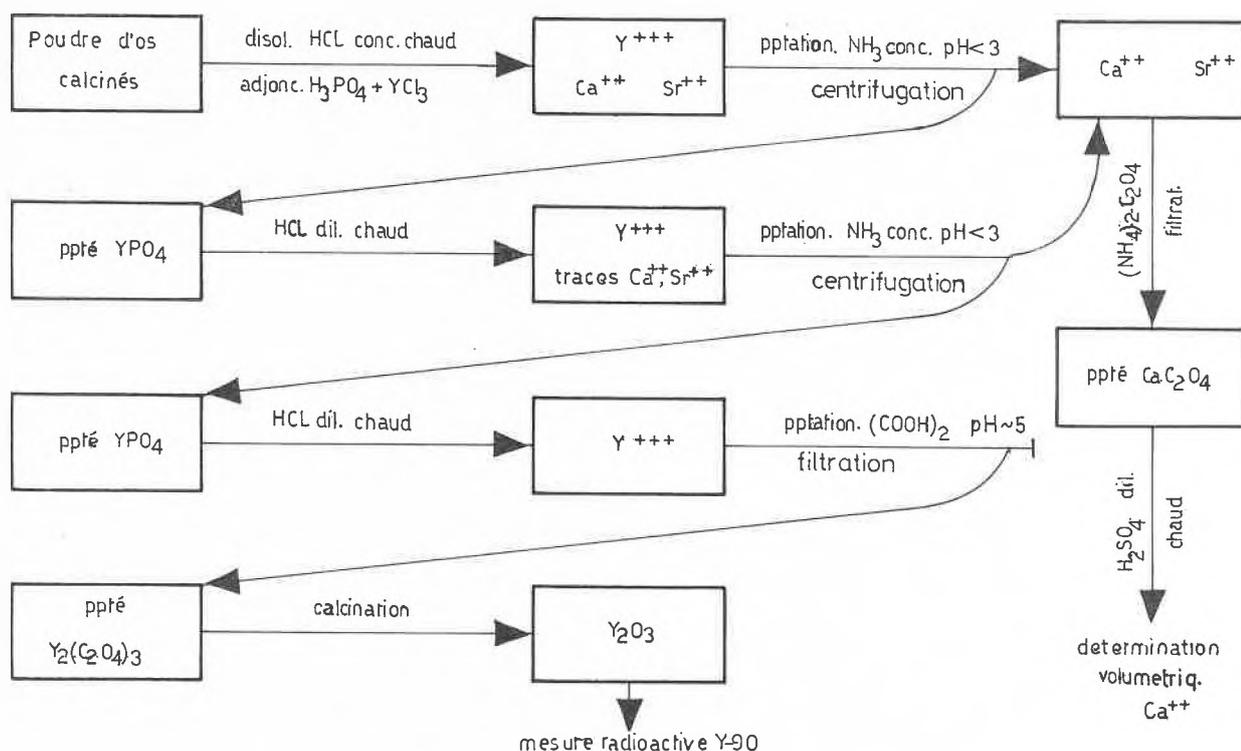
source			support	efficacité relative (CPM)	pente relative du palier % par 100 V
type	isotope radioactif	composition chimique			
mince	P-32	Na_2HPO_4	VOS	390	0,3
mince graphitée *			VOS	750	1,0
mince graphitée			VOS graphité	1000	0,6
épaisse	P-32	SrHPO_4	VOS	540	-2,0
épaisse graphitée			VOS graphité	950	0,2
épaisse			Al	960	0,1
épaisse graphitée			Al	1000	0,1
épaisse	Y-91	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	VOS	490	-4,0
épaisse graphitée			VOS graphité	920	0,1
épaisse			Al	730	-3,0
épaisse graphitée			Al	1000	0,5

* Source en contact électrique avec la cathode.

Tableau III: Dimensions et caractéristiques des compteurs choisis

source	support	anode			boule			plateau				efficacité géométrique	Back-ground (CPM)
		longueur (mm)	diamètre (mm)	composition	distance à la source (mm)	diamètre (mm)	composition	tension		longueur (Volt)	pente relative % par 100 V		
								seuil (Volt)	maxim. (Volt)				
mince P-32	VOS	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni	825	1175	350	0,3	0,20	2,0
	Al	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni Ni	825	1170	345	0,4	0,40	2,0
épaisse Y-90 graphitée	VOS graphité	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni	900	1250	350	0,1	0,33	2,5
	Al	12,5	0,14	Au-Ni	7,5	0,35	Au-Ni	900	1250	350	0,5	0,36	2,7

Tableau IV: Méthode radiochimique de séparation



colloidal (aquadag) est particulièrement efficace, et augmente le taux de comptage des sources non-conductrices, même si elles sont déjà déposées sur support conducteur d'aluminium. Les caractéristiques de la courbe de palier sont également améliorées: le phénomène de pente négative dû probablement à une accumulation de charges positives dans la source disparaît notamment.

Le tableau III donne les dimensions et caractéristiques principales des compteurs choisis et leurs propriétés: pente du palier inférieure à 0,5% et longueur supérieure à 300 volts assurent une grande stabilité au détecteur. Elles permettent des mesures pendant un à plusieurs jours, où une dérive des générateurs de haute tension doit être crainte, malgré les meilleurs circuits stabilisateurs.

L'efficacité géométrique atteint respectivement 0,40 et 0,36 pour des sources minces ou épaisses graphitées déposées sur supports d'aluminium. Sans anneau en anticoincidence et avec une simple protection de 5 cm de plomb ordinaire, le background varie de 2,0 à 2,7 cpm. En présence d'un anneau en anticoincidence et à l'aide d'un blindage d'épaisseur et de qualité améliorés, nous sommes parvenus à le réduire jusqu'à 0,17 cpm.

La méthode radiochimique de séparation figure au tableau IV; elle reste classique et s'inspire dans ses grandes lignes du travail de MARTELL², du Sunshine Project. Un soin tout particulier doit être porté au choix des réactifs utilisés pour diminuer l'apport de contaminants radioactifs indésirables; parmi des produits de

qualité «pro analysi» de marques diverses, des différences d'un facteur 2 ou plus sont courantes; nous ne sommes pas encore parvenus à rendre négligeable la contamination de nos sources au cours de la séparation.

La réalisation de manipulations témoins sur des «blancs» et le contrôle pendant plusieurs jours consécu-

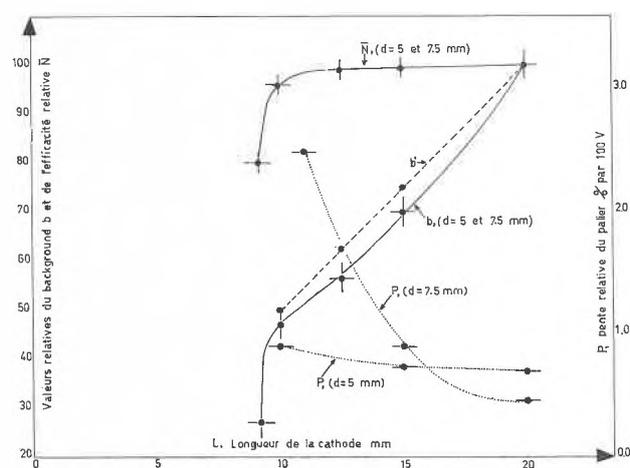


Fig. 2. Efficacité, background et pente du palier du compteur en fonction de la longueur de la cathode

tifs de la décroissance de l'yttrium-90 séparé, permettent d'éviter les erreurs qui pourraient résulter de cette contamination.

Le tableau V illustre le présent travail en donnant les résultats de l'analyse du Sr-90 dans les os humains, que

² E. A. MARTELL, The Chicago Sunshine Method, *AECU* 3262 (1956).

Tableau V: Résultats de l'analyse du Sr-90 dans les os humains

valeurs moyennes pour 1960	contamination en pC Sr-90/gCa (s.u)			
	os longs et crâne	côtes	vertèbres et sternum	moyennes
adultes	0.17 ± 0.02	0.35 ± 0.16	0.67 ± 0.12	0.35 ± 0.07*
enfants jusqu'à 1 semaine	0.65 ± 0.05	0.58	0.85 ± 0.12	0.77 ± 0.10
* avec indices de pondération selon Schuler ² :				0.55
	2.00	0.90	0.55	

nous avons obtenus au cours de l'année 1960 pour la Suisse³.

Nous tenons particulièrement à remercier la Commission pour la Science Atomique du Fonds National de la Recherche Scientifique dont l'appui financier a permis de mener à bien ce travail, ainsi que la Commission Fédérale de la Radioactivité (Président: Prof. Dr P. HUBER) qui nous a donné l'occasion d'appliquer à un problème si actuel une méthode moderne de mesure.

³ P. HUBER, *Bull. Serv. Féd. Hyg. Publ. Suppl. B.* 1961, fasc. 3.

PIERRE LERCH, MARCO QUIJANO et GEORGES BANNA

Institut de Radiophysique Appliquée,
Université et Hôpital Cantonal Universitaire, Lausanne

Abnormale Diels-Alder-Reaktionen zwischen 2-Acetylbenzochinon und Furanen

3. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxyfurane»^{1*}

Der dienophile Charakter eines Chinons kann durch Einführung negativer Gruppen gesteigert werden. Wir verwendeten für die vorliegende Untersuchung 2-Acetyl-*p*-benzochinon $C_8H_6O_3^2$, I. Dieses tritt bereits mit Furan selbst in Reaktion und setzt sich mit dem noch aktiveren Dien 3,4-Dimethoxyfuran exotherm um.

Das aus Furan in langsamer Reaktion gebildete rubinrote Additionsprodukt II ($C_{12}H_8O_4$, F. 123–124°, MG gef. 210,4, ber. 216,2) ist ein Chinon: UV λ_{max} 435–445 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,67); IR (Chlf) 1709 (ArCOCH_3), 1672/1647 (Chinon). Es läßt sich leicht zum gelben Hydrochinon IV reduzieren ($C_{12}H_{10}O_4$, F. 96–99°), UV λ_{max} 271 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,89), 332 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,72), IR (Chlf) 1642 (cheliertes ArCO).

Rückoxydation von IV zu II erfolgt quantitativ.

Leucoacetylierung von II bzw. Acetylierung von IV ergibt das farblose Leucoacetat III ($C_{16}H_{14}O_6$, F. 92–93°), UV λ_{max} 273 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4,05), IR (Chlf) 1770 (Phenol-ester), 1706 (herausgedrehtes ArCO).

Reduktion von III führt unter Aufnahme von $2H_2$ zum Tetrahydrofurylderivat V ($C_{16}H_{18}O_6$, F. 110–113°, farblos), UV λ_{max} 271 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 2,76), IR 1761 (Phenylacetat), 1698 (ArCO), keine OH-Absorption.

Verdünnte Pottaschelösung spaltet IV bei Zimmertemperatur auf. Als Abbausäure konnte Furan- α -carbon-säure isoliert werden. Dies beweist das Vorliegen eines monosubstituierten Furanringes in II sowie in III und IV. Der benzenoide Teil kann gefaßt werden nach Methylierung von IV zu VI. Dieser farblose Dimethyläther

($C_{14}H_{14}O_4$, F. 93–94°), UV λ_{max} 273 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4,17), Schulter 284 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4,08), 324 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4,00). IR (KBr) 1704 (gehindertes ArCO) läßt sich mit $KMnO_4$ in guter Ausbeute zu VII ($C_{11}H_{12}O_6$, F. 195–197°, λ_{max} 325 $m\mu$, $\log \epsilon$ 3,61) abbauen. Die Identität des Abbauphthalides VII konnte durch einen direkten Vergleich mit einer von Dr. R. H. THOMPSON (University Aberdeen) übersandten Probe gesichert werden³.

Diese Umsetzungen beweisen die Strukturen II, III, IV und VI. Eine trizyklische Struktur VIII bzw. deren reduzierte Vorstufe, die von einem von uns (C.H.E.) an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Fribourg am 11. Februar 1961 als möglich diskutiert wurde, scheidet endgültig aus. Verbindungen dieser Art enolisieren nicht freiwillig zu Hydrochinonen, und sie enthalten eine gespannte Doppelbindung, die mit Phenylazid zu einem Triazolin reagiert. Verbindung III reagiert aber nicht mit Phenylazid. Struktur VIII steht auch nicht im Einklang mit den Hydrierungsergebnissen (V), da das Reduktionsprodukt keine OH-Gruppen im IR aufweist.

Die Entstehung des Chinons II ist als Oxydoreduktionsprozeß zu deuten (Nebenprodukt ist Chinacetophenon in etwa 50% Ausbeute bezogen auf eingesetztes Acetylbenzochinon).

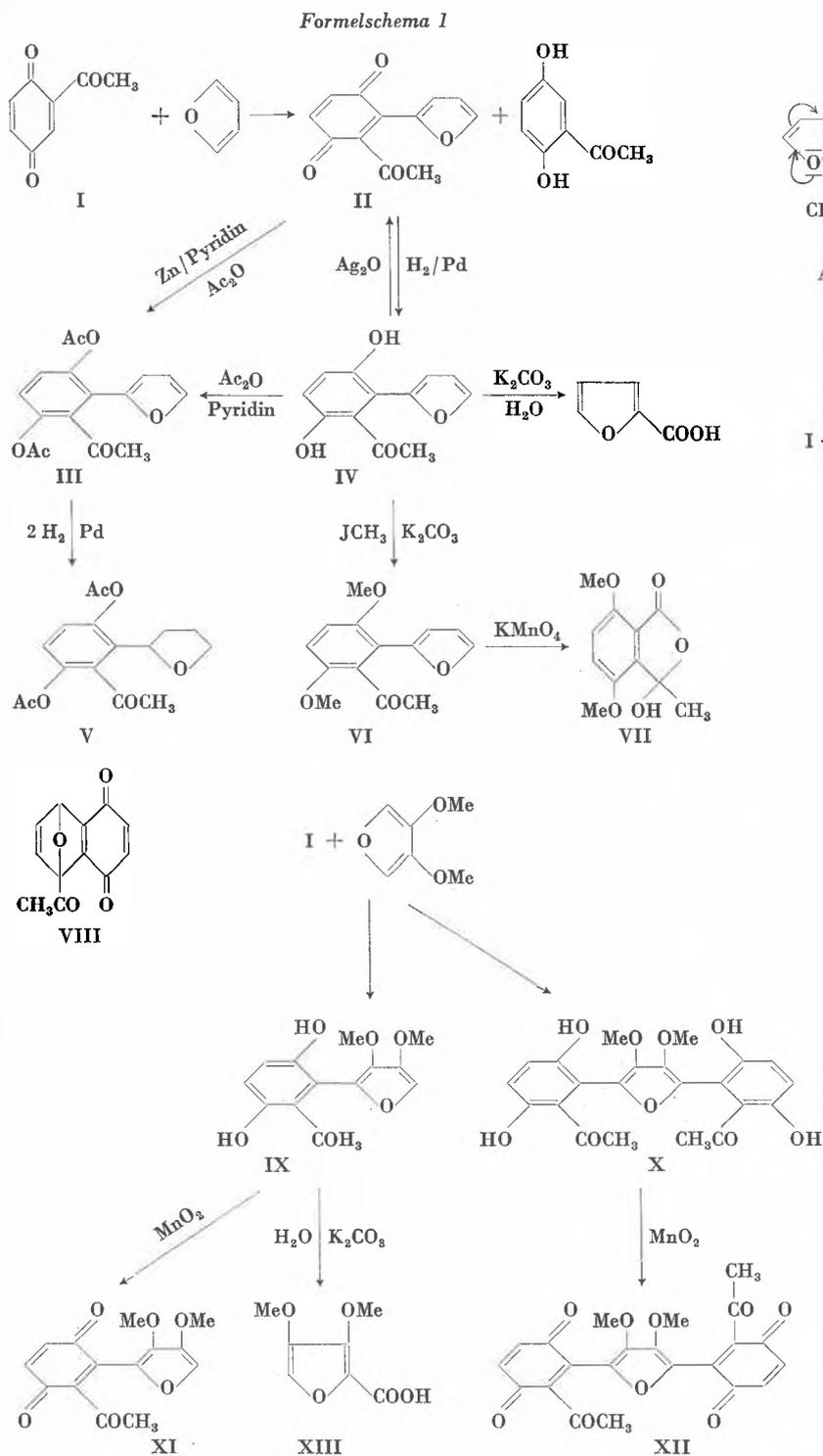
Anders als beim Furan verläuft der Umsatz von Acetylbenzochinon mit 3,4-Dimethoxyfuran. Es entstehen die gelben Hydrochinone IX und X. IX: $C_{14}H_{14}O_6$, F. 102–103, λ_{max} 337 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,70), 375 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,71), IR 1639 (cheliertes ArCO). X: $C_{22}H_{20}O_9$, F. 193,5 bis 194°, UV λ_{max} 337 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,89), 375 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,90), IR (KBr) 1623 (cheliertes ArCO).

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ 2. Mitteilung vorstehend, S. 518.

² M. C. KLOETZEL, R. P. DAYTON und B. Y. ABADIR, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 38.

³ J. F. GARDEN und R. H. THOMPSON, *J. Chem. Soc.* 1957, 2851. Wir danken Herrn Dr. THOMPSON auch hier für die Überlassung der Vergleichssubstanz.



tativ nicht bestimmbar), IR 1709 (gehindertes ArCO), 1675/1653 (Chinon).

Leucoacetat von XI ($C_{18}H_{18}O_8$, F. 80–82°, farblos), UV λ_{max} 250, 282, 306 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,96, 3,90, 3,78), IR (CCl_4) 1770 (Phenolacetat), 1709 (gehindertes ArCO).

Leucoacetat von XII $C_{30}H_{28}O_{13}$, F. 142–143°.

Das Doppeladditionsprodukt X entsteht auch durch erneuten Umsatz von IX mit I.

Die Konstitution für IX, X, XI und XII ergibt sich indirekt aus den zu IV und II analogen UV- und IR-Spektren, ferner direkt durch Abbau an IX mit wässriger K_2CO_3 -Lösung zur 3,4-Dimethoxyfuran- α -carbon-säure XIII sowie durch $KMnO_4$ -Oxydation am Dimethyläther von IX zu VII.

Bemerkungen

1. II, XI und XII stellen unseres Wissens die ersten α -Furylbenzochinone vor.
2. Daß Furan ein Chinon (II) liefert, das 3,4-Dimethoxyfuran jedoch Hydrochinone, folgt wahrscheinlich nur aus der sehr viel größeren Reaktionsgeschwindigkeit des methoxylierten Furans.

Beide Hydrochinone lassen sich leicht zu den Chinonen XI (Monochinon) und XII (Dichinon) oxydieren. MnO_2 nach⁴ wirkt besonders gut. XI: $C_{14}H_{12}O_6$, F. 87°, λ_{max} 472 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,62), IR (CCl_4) 1712 (gehindertes ArCO), 1678/1653 (Chinon). XII: $C_{22}H_{16}O_9$ (kein F.), Absorptionsspektrum wegen Lichtempfindlichkeit quan-

⁴ «Saures» MnO_2 nach HASLAM und QUIBELL, zitiert von H. B. HENBEST, E. R. H. JONES und T. C. OWEN, *J. Chem. Soc.* 1957, 4909.

3. Der Mechanismus dieser abnormalen Diels-Alder-Reaktion ist nicht geklärt. Nach unserer Meinung kann es sich um eine direkte «nucleophile» Addition des Furans an das Acetylbenzochinon handeln mit nachfolgender Aromatisierung zu IV und Oxydation zu II; Weg A. – Möglich scheint auch der Weg B, der über ein normales Diels-Alder-Addukt führt. Das primäre Addukt XIV enolisiert (XV) und lagert in einer säurekatalysierten Dienon-phenolartigen Reaktion über XVI zum stabilen IV um⁵.

⁵ Mechanismus vorgeschlagen von PD Dr. A. DREIDING, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

4. Von sämtlichen Verbindungen sind Kernresonanzspektren gemessen worden. Sie stehen in Einklang mit den chemisch bestimmten Strukturen. Ihre Diskussion wird in der ausführlichen Publikation in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 1763 «β-Hydroxyfurane») für die Unterstützung dieser Arbeit.

C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Umsetzungen am 2-Acetyl-3-(α-Furyl)-1,4-Benzochinon

4. Mitteilung in der Reihe «β-Hydroxyfurane»*

In der vorangehenden Mitteilung¹ gaben wir die Synthesen und die Konstitutionsbeweise für die Verbindungen I, II und III bekannt. Die Häufung von reaktionsfähigen Gruppen in diesen Substanzen erinnert an die umsetzungsfreudigen *o*-Diacetylbenzole². Erwartungsgemäß ist die Reaktionsfähigkeit in unseren Verbindungen noch gesteigert. Zudem können aus der bekannten, außerordentlich mannigfaltigen Transformationsfreudigkeit der Furane³ eine Reihe neuartiger Reaktionen an unseren Verbindungen vorausgesehen werden. Die eigenartige, räumlich benachbarte Stellung einer elektronenziehenden und einer π-elektronenüberschüssigen Gruppe lassen eine gegenseitige Beeinflussung des Reaktionsverlaufes voraussehen. Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen stellen einen ersten Bericht über solche Versuche dar.

A. Butadien reagiert mit I in glatter Reaktion mit quantitativer Ausbeute zu IV (a oder b). Die Verbindung C₁₆H₁₄O₄ ist gelb, F. 113–115°, λ_{max} 357 mμ, log ε 4,14; IR (Chlf) 1706 (sterisch stark gehindertem ArCOCH₃), 1667 (Endionsystem), 1577 (Furanbande?). Das UV-Spektrum entspricht einem cisoiden Endionsystem, jedoch mit einer abnorm hohen Extinktion der langwelligen Bande⁴. Wahrscheinlich spielen die räumlich benachbarten, ungesättigten Gruppen beim Zustandekommen dieses Effektes eine wesentliche Rolle⁵.

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 23. September 1961 in Biel.

¹ C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD, vorstehend, S. 528.

² F. WEYGAND, H. WEBER und E. MAEKAWA, *Chem. Ber.* 90 (1957) 1879.

³ A. P. DUNLOP und F. N. PETERS, *The Furans*, Reinhold, New York 1953.

⁴ Absorptionswerte anderer Endionsysteme mit *cis*-Konfiguration der Doppelbindung: 2. Mitteilung dieser Reihe, vorstehend, S. 518.

⁵ Vgl. die Diskussionen verwandter Effekte bei C. A. GROB und A. WEISS, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1390; H. LABHART und G. WAGNIÈRE, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2219; P. D. BARTLETT und B. E. TATE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 2473; R. C. COOKSON und N. S. WARIYAR, *J. Chem. Soc.* 1956, 2302, sowie in diesen Arbeiten weitere zitierte einschlägige Literatur.

Die Verbindung konnte mit verschiedenen Mitteln nicht aromatisiert werden (z. B. Säure, Pyridin/Essigsäureanhydrid), weshalb wir ihr vorläufig die Konstitution IVb zuschreiben.

Sie stellt demnach ein interessantes Ausgangsmaterial für Synthesen vor.

B. Brommethoxylierung von II nach der Technik von N. CLAUSON-KAAS⁶ ergab das farblose, schön kristallisierte Spiroketalacetal V, C₁₈H₂₀O₈, F. 126–128°; λ_{max} 265–269 mμ, log ε 3,29; IR (Chlf) 1773 (Phenolacetat), keine weiteren Carbonylbanden, keine OH-Bande, 1639 (schwach, Doppelbindung?). Analytisch sind ferner in der Verbindung V nachweisbar: 2 OCH₃, eine Doppelbindung und drei C-Methylgruppen. Vermutlich ist die isolierte Verbindung sterisch noch nicht einheitlich. Hydrierung mit Palladium auf Kohle führt unter Aufnahme von 1 Mol H₂ zu C₁₈H₂₂O₈, F. 111–112°. λ_{max} 263 mμ (log ε 2,93); IR (KBr) 1764 (Phenolacetat).

Die neuen Spirolactone enthalten die eigentümliche Kohlenstoff-Sauerstoff-Sequenz C–O–C–O–C–O–C–O–C.

C. Oxydation von II mit Chromsäure⁷ liefert das Spiroketalacton VI; C₁₆H₁₄O₈, F. 183–185°; λ_{max} 270–285 mμ (sehr breites und flaches Maximum, mit log ε 3,66), IR (KBr) 3322 (OH), 1770 (Phenolacetat), 1733 (ungesättigtes 5-Ring-Lacton). Analytisch findet man ferner ein aktives H und drei C-Methylgruppen. Die Verbindung ist gegenüber Alkali recht instabil.

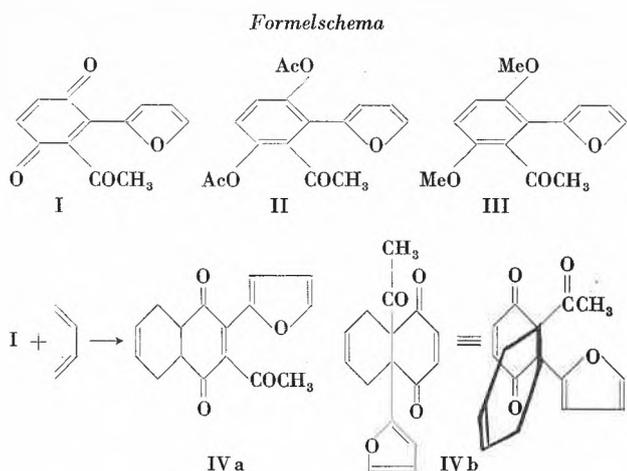
Wir heben die bemerkenswerte Tatsache hervor, daß die Verbindung bei der Chromsäureoxydation nur zwei O-Atome aufgenommen hat und daß sie die folgende C–O-Sequenz enthält: O–C–O–C–O–C–O.

Vermutlich liegt noch ein Stereoisomerenmisch vor.

Ähnliche Reaktionen lassen sich am Dimethyläther III bzw. an den analogen dimethoxylierten Furanen mit sehr verschiedenen Reagenzien durchführen.

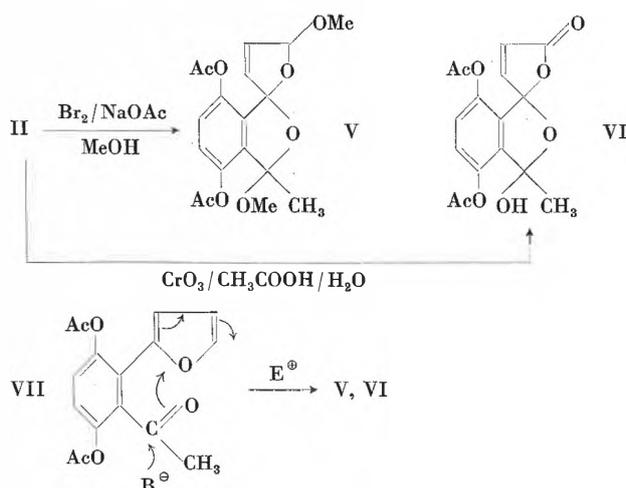
⁶ N. CLAUSON-KAAS, F. LIMBORG und J. FAKSTORP, *Acta Chem. Scand.* 2 (1948) 109.

⁷ Nach der Technik von F. FARINA, M. LORA-TAMAYO und C. SUAREZ, *Tetrahedron Letters* 1959, Nr. 19, S. 9.

**Bemerkung**

Die bekannte 2,5-Oxydation einfacher Furane ist mechanistisch noch nicht geklärt⁸. Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der vorstehend beschriebenen Produkte kann die Teilnahme der räumlich zum Furanring benachbarten Acetylgruppe am Oxydationsprozeß sein (VII). Unter Umständen kommt auch eine primäre

⁸ R. M. ACHESON, *An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Interscience, New York 1960, S. 83.



Oxydation des Furankernes mit nachfolgender Spiroketalbildung in Frage.

Inzwischen gelang uns die Aromatisierung der Verbindung IV, so daß ihr wohl Struktur IV a zukommen dürfte (Zusatz 29.10.1961).

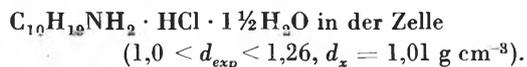
Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 1763, « β -Hydroxyfurane»).

C. H. EUGSTER und PEDRO BOSSHARD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Molekül- und Kristallstruktur von Cyclodecylamin · HCl · 1½ H₂O*

Die von V. PRELOG (ETH Zürich) erhaltenen, nadeligen Kristalle von Cyclodecylaminhydrochlorid wurden umkristallisiert und lieferten Proben von 0,2 mm Querschnitt. Die Verbindung ist monoklin mit den Gitterkonstanten $a_0 = 32,65$, $b_0 = 5,44$, $c_0 = 14,20$ Å, $\beta = 93^\circ 39'$ (erhalten mittels einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, Programm von Y. ИТАКА, Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine) und der Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$ (oder $C_s^4 - Cc$) mit $Z = 8$ Formeleinheiten



Die Intensitäten von 1525 Reflexen wurden visuell geschätzt [dazu kommen noch 1314 «weniger als»-Reflexe (auf den Filmen nicht beobachtet), 308 ausgelöschte und 28 nicht-beobachtbare; total 3175 Reflexe]. Die absolute Basis und der Temperaturfaktor B ergaben sich nach der Wilson-Methode [$B(hkl) = 3,58$, $B(h0l) = 3,48$, $B(hk0) = 3,59$ Å²]. Das Wilson-Verhältnis (theoretisch = 0,637 für $C_i - \bar{1}$ und 0,785 für $C_1 - 1$) $\rho = 0,58$ bis 0,68 für verschiedene Reflexgruppen und der $[N(z)-z]$ -Test ergaben eindeutig die Anwesenheit von Symmetriezentren, d.h. die Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$.

* Mitteilung Nr. 128, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre.

Mittels Ungleichungen und statistischer Methoden wurden die Vorzeichen von etwa 400 Reflexen bestimmt. Die damit berechnete dreidimensionale Fourier-Synthese ergab aber kein vernünftiges Bild der Struktur. – Eine dreidimensionale Patterson-Synthese lieferte die Lage der Cl-Atome. Hierauf wurde in der Nähe der schon gefundenen Maxima graphisch und rechnerisch eine dreidimensionale Buerger-Minimumfunktion ermittelt, welche die Positionen der C- und der N-Atome ergab. Wei-

Tabelle 1: Atomkoordinaten nach dritter dreidimensionaler Fourier-Synthese

	x	y	z
C ₁	0,1060	0,2715	0,0564
C ₂	0,1185	0,0223	0,1047
C ₃	0,1206	0,0192	0,2134
C ₄	0,1480	0,2123	0,2667
C ₅	0,1950	0,1929	0,2577
C ₆	0,2113	0,2381	0,1623
C ₇	0,1988	0,4844	0,1177
C ₈	0,1975	0,4924	0,0073
C ₉	0,1705	0,2925	-0,0446
C ₁₀	0,1234	0,3099	-0,0389
N	0,0608	0,2917	0,0455
Cl	0,0388	0,2147	0,4248
O ₁	0,0529	0,4985	0,2271
O ₂	0	-0,0964	0,2500

Tabelle 2: Abstände nach dritter dreidimensionaler Fourier-Synthese

C ₁ -C ₂	1,563 Å	N ₁ ...Cl ₃	3,331 Å
C ₂ -C ₃	1,543	N ₁ ...Cl ₂	3,300 (3,19) H-Bindung
C ₃ -C ₄	1,545	N ₁ ...Cl ₂ ↑	3,243
C ₄ -C ₅	1,553		
C ₅ -C ₆	1,507	N ₁ ...O ₁	2,843 (2,83) H-Bindung
C ₆ -C ₇	1,528	O ₁ ...O ₂ ↑	2,830 (2,75)
C ₇ -C ₈	1,567		
C ₈ -C ₉	1,557	O ₁ ...Cl ₁	3,262 (3,16) H-Bindung
C ₉ -C ₁₀	1,540	O ₂ ...Cl ₁	3,200
C ₁₀ -C ₁	1,516		
C ₁ -N	1,477		

Anmerkung: ↑ bedeutet eine Einheit höher ($\parallel b$). In Klammern die Mittelwerte aus den Tabellen von W. FULLER, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1705.

tere drei zweidimensionale und drei dreidimensionale Fourier-Synthesen verfeinerten die erhaltenen Resultate und lieferten für alle beobachteten Reflexe einen R -Wert von 15,8%. Die gefundenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 enthalten. In den Fourier-Synthesen zeigte sich, daß im untersuchten Kristall pro Molekül noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser enthalten sind, offenbar beim Umkristallisieren ins Gitter eingetreten. Die aus diesen Koordinaten sich ergebenden Abstände gibt Tabelle 2. Entsprechende Abstände beim 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HUBER-BUSER und DUNITZ¹) sind: C-C = 1,513, 1,537, 1,520, 1,532, 1,562 Å, C-N = 1,530 Å.

Das C-Gerüst des Moleküls hat die Symmetrie $C_{2h} - 2/m$, gleich wie die Diaminverbindung. Damit wurde auch an diesem 10er-Ring die Molekülstruktur eindeutig festgelegt. Abb. 1 zeigt zwei Projektionen der halben Elementarzelle.

Anhang: Nach Messungen von G. F. BONSMAN hat Cyclodecylamin HBr die Gitterkonstanten $a_0 = 21,52$, $b_0 = 25,05$, $c_0 = 17,45$ Å (alle $\pm 0,05$), $\beta = 113^\circ 28'$ und $C_{2h}^3 - C2/m$, $C_2^3 - C2$ oder $C_3^3 - Cm$ als mögliche Raumgruppen. Mit einer Dichte von $d_{exp} \approx 1,36$ ergeben sich $Z = 30$ Moleküle pro Zelle.

Wir danken Herrn Professor V. PRELOC für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. H. BÜRKI für seine

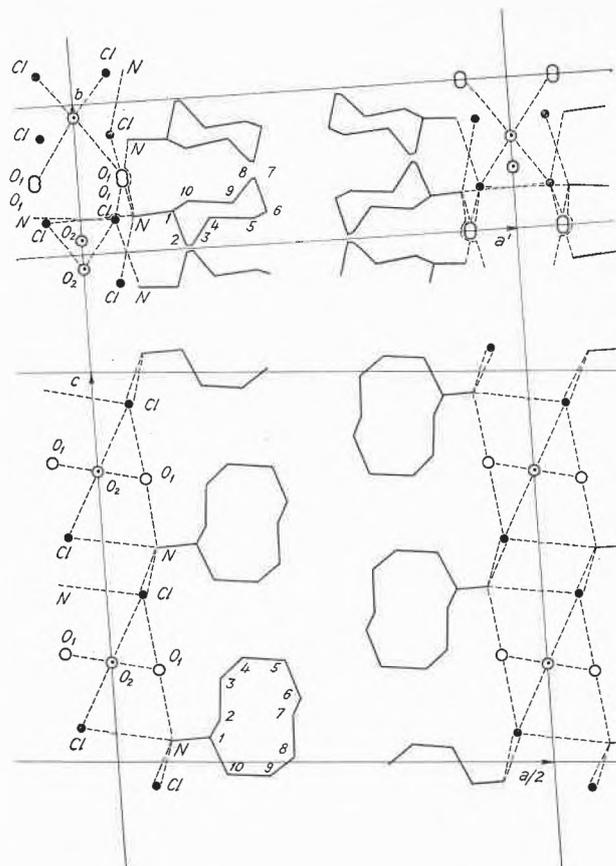


Abb. 1. Zwei Projektionen der Kristallstruktur von Cyclodecylamin: HCl $\cdot 1\frac{1}{2}$ H₂O

Hilfe beim Berechnen der dreidimensionalen Synthesen (Programm für die Bull-Gamma-AET-Rechenmaschine), Herrn Professor W. NEF und Herrn Dr. HÜSSER für die Möglichkeit der Benutzung der Maschine und der Emil-Barell-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung.

W. NOWACKI und M. H. MLADECK²

Mineralogisches Institut der Universität Bern

¹ E. HUBER-BUSER und J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 760-8.

² Jetzige Adresse: Institut for Geologi, Universitetet i Oslo, Blindern (Norwegen).

Über die Kristallstruktur von CoOHBr*

Im Rahmen der im hiesigen Institut durchgeführten Arbeiten wurden auch die Hydroxidbromide von Kobalt näher untersucht. Bekannt sind zwei Modifikationen der Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ sowie das grüne basische Bromid der Zusammensetzung $4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoOHBr}$ ¹.

* Vorläufige Mitteilung.

¹ W. FEITKNECHT und G. FISCHER, *Helv. Chim. Acta* 18 (1935) 555.

Versuche, eine Verbindung CoOHBr analog CoOHCl ² zu erhalten, indem Kobaltmetall in einer Schmelze von Kobaltbromid-Hexahydrat längere Zeit erhitzt wurde, ergaben ein Gemisch von hexagonalem $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und einem vermutlich orthorhombischen Produkt. Das Rönt-

² H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 847.

gendiagramm zeigte eine gewisse Ähnlichkeit zu dem von OSWALD und FEITKNECHT² untersuchten β -ZnOHCl, dessen Struktur von FORSBERG und NOWACKI³ bestimmt wurde. Durch Umsetzung von wasserfreiem Kobaltbromid und Kobalhydroxid im Einschmelzrohr bei 320 °C während vier Tagen erhielten wir ein rotvioletttes Produkt von blättrigem Habitus. Die Kristallform ist ein rhombisch deformiertes sechseckiges Blättchen. Die analytischen Bestimmungen ergaben die Formel CoOHBr. Das Röntgendiagramm mit durchwegs scharfen Linien ließ sich orthorhombisch indizieren. Die Dimensionen der Elementarzelle (Eichung mit KCl) sind:

$$\begin{aligned} a &= 5,903 \pm 0,005 \text{ \AA} & V &= 469,1 \text{ \AA}^3 \\ b &= 6,700 \pm 0,005 \text{ \AA} & D_{gem} &= 4,448 \text{ gcm}^{-3} \\ c &= 11,86 \pm 0,01 \text{ \AA} & D_{röntg} &= 4,413 \text{ gcm}^{-3} \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten CoOHBr. Aus den Auslöschungen [(*h*0*l*) für *h* = ungerade, (*hk*0) für *k* = ungerade, (0*kl*) für *l* = ungerade] folgt die Raumgruppe D_{2h}^{15} - *Pcab*. CoOHBr ist also isotyp mit β -ZnOHCl.

Die Messung der Lichtabsorption⁴ deutet auf eine starke Verzerrung der oktaedrischen Koordinationssymmetrie von Kobalt. Deshalb wurden die strukturellen Verhältnisse etwas näher untersucht. Mit den aus den Pulverdiagrammen (aufgenommen mit einer Guinier-Kamera nach DE WOLFF [1948]) photometrisch ermit-

telten Intensitäten wurden folgende Parameter bestimmt:

$$\begin{aligned} 8 \text{ Co in } 8(c) \text{ mit } & x = 0,245 \quad y = 0,137 \quad z = 0,002 \\ 8 \text{ Br in } 8(c) \text{ mit } & x = 0,578 \quad y = 0,101 \quad z = 0,36 \\ 8 \text{ O in } 8(c) \text{ mit } & x = 0,58 \quad y = 0,103 \quad z = 0,068 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 8(c): \pm(x, y, z), \pm(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}), \\ \pm(\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z), \pm(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z) \end{aligned}$$

Die Struktur läßt sich beschreiben als deformiert-hexagonale Kobaltschichten parallel (001), die beidseitig von gemischten, geordneten Anionenschichten umgeben sind. Mit den aufgeführten Parametern lassen sich folgende Abstände innerhalb des deformierten Koordinationsoktaeders bestimmen:

$$\begin{aligned} \text{Co-Br: } & 2,49 \text{ \AA}, 2,55 \text{ \AA}, 2,65 \text{ \AA} \\ \text{Co-O: } & 2,08 \text{ \AA}, 2,14 \text{ \AA}, 2,14 \text{ \AA} \\ \text{Co-Co: } & 3,31 \text{ \AA}, 3,35 \text{ \AA}, 3,47 \text{ \AA} \text{ innerhalb einer Schicht} \end{aligned}$$

Gegenwärtig sind Arbeiten im Gang, die genauen Parameter und Abstände aus Einkristallaufnahmen zu bestimmen.

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT möchten wir für sein reges Interesse unseren besten Dank aussprechen. Dem Institut für angewandte Mathematik (Prof. Dr. W. NEF und Dr. R. HÜSSER) danken wir für die Benützung der elektronischen Rechenanlage.

A. LUDI, S. LOCCHI und Y. ITAKA

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Über die Lichtabsorption der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} *

Vor längerer Zeit wurde gezeigt¹, daß das Hydroxid und die rosafarbenen Hydroxidsalze des Kobalts im Sichtbaren ein sehr ähnliches Spektrum zeigen wie das $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ion in Lösung. Kürzlich sind durch die Dissertation von H. R. OSWALD² die Kenntnisse über die Struktur der Hydroxidhalogenide des Kobalts und der übrigen Übergangsmetalle sehr wesentlich erweitert worden.

In den letzten Jahren ist es gelungen, die Lichtabsorption einer großen Zahl von Komplexen der Übergangsmetalle auf Grund der Ligandfeldtheorie zu deuten³. Die Energierterme der Ionen dieser Metalle werden im Feld

des Liganden zum Teil aufgespalten und verschoben. Die Art der Aufspaltung wird bestimmt durch die Zahl der *d*-Elektronen und die Symmetrie des Feldes, die Größe der Aufspaltung durch die Stärke des Feldes. Die bei der Lichtabsorption auftretenden Banden kommen zustande durch die Verschiebung eines *d*-Elektrons aus dem untersten in höhere Energierterme. Bei den meisten Übergangsmetallionen, so auch beim Co^{2+} und Ni^{2+} , verschieben sich die Banden mit zunehmender Stärke des Feldes nach kürzeren Wellenlängen. Im allgemeinen findet man, daß die Stärke des Feldes in der folgenden Reihenfolge der Liganden J^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2O , NH_3 zunimmt.

Die Absorptionsspektren der festen Verbindungen von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} wurden mit einem Zeiß-Spektralphotometer mit Remissionsansatz im Wellenlängenbereich von 2000 bis 300 $m\mu$ aufgenommen.

* Vorläufige Mitteilung, nach einem Referat vorgetragen am 18. Kongreß der I.U.P.A.C. in Montreal, August 1961.

¹ W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 20 (1937) 659.

² H. R. OSWALD, Diss. Bern 1960. H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 847.

³ L. E. ORGEL, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1004.

Die Absorptionskurven von wasserfreiem Bromid, Chlorid, Fluorid, Hydroxid, $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sind alle sehr ähnlich demjenigen des hydratisierten Ions, obschon bei den Hydroxidhalogeniden das Koordinationspolyeder tetragonal deformiert ist. Die Absorptionsbanden sind in der Reihenfolge Br^- , Cl^- , F^- , OH^- , H_2O nach kürzeren Wellen verschoben. Die Bandenmaxima von $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ liegen bei etwas längeren Wellen als beim Hydroxid.

Beim Bromid beginnt schon bei etwa $500 \text{ m}\mu$ eine starke Bande, die auf die Ladungsübertragung vom stark deformierten Br^- -Ion auf das Co^{2+} -Ion zurückgeführt werden kann. Beim Chlorid beginnt die Ladungsübertragungsbande erst bei etwa $380 \text{ m}\mu$.

Im CoOHCl und CoOHBr ist jedes Cobaltion von 3 Hydroxid- und 3 Halogenidionen in einem stark deformierten Oktaeder koordiniert. In Übereinstimmung mit der Theorie sind ihre Absorptionsspektren unter sich sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von den vorhergehenden dadurch, daß die erste Bande zwei, die zweite mehrere Maxima aufweist. Die Ladungsübertragungsbanden beginnen erst bei etwa $400 \text{ m}\mu$ beim Bromid bzw. $350 \text{ m}\mu$ beim Chlorid.

In Übereinstimmung mit der Theorie gibt das Ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ drei zum Teil schwach aufgespaltene Banden. Die Halogenide, das Hydroxid und die Hydroxidhalogenide geben ein sehr ähnliches Spektrum. Die Reihe der Rotverschiebung ist in diesem Falle aber Br^- , Cl^- , F^- , H_2O , OH^- .

Der Grundterm des Cu^{2+} -Ions spaltet in einem oktaedrischen Feld nur zweifach auf, und es ist nur eine Absorptionsbande zu erwarten. Infolge des Jahn-Teller-Effektes ist aber das Koordinationsoktaeder tetragonal verzerrt, und jeder der beiden Terme spaltet weiter zweifach auf, so daß eine dreifach aufgespaltene Bande zu erwarten ist.

Beim $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ion in Lösung und beim festen CuCl_2 ist die Deformation schwach und die Aufspaltung der Bande nur undeutlich. Die Tetragonalität des Koordinationspolyeders ist beim $\text{Cu}(\text{OH})_2$ verstärkt⁴ und die Aufspaltung ausgeprägter. In den Hydroxidsalzen $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$ ist die eine Hälfte der Cu^{2+} -Ionen von 5OH^- und 1X^- , die andere von 4OH^- und 2X^- koordiniert. Die Banden weisen vier deutliche Maxima auf. Hydroxidbromid und -jodid sind isotyp, ihre Spektren sind fast identisch und deutlich verschieden von dem in einem andern Typ kristallisierenden $\delta\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Durch den gleichzeitigen Einbau von Hydroxidionen wird die Deformation der Halogenidionen stark herabgesetzt, die Ladungsübertragungsbanden werden weit nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Das Hydroxidjodid wird dadurch im Gegensatz zu CuJ_2 stabil.

⁴ H. JAGGI und H. R. OSWALD, erscheint demnächst in den *Acta Crystallogr.*

W. FEITKNECHT und A. LUDI

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Das Potential der $\text{Pb}(-\text{Hg}), \text{PbF}_2$ -Elektrode in $\text{KF}-\text{KNO}_3$ -Lösungen konstanter Ionenstärke*

Die $\text{Pb}(-\text{Hg}), \text{PbF}_2$ -Elektrode hat bisher als Indikator-elektrode für F^- -Ionen scheinbar nur wenig Verwendung gefunden¹. Die vorliegenden Untersuchungen hatten zum Ziel, die Verwendbarkeit dieser Elektrode zweiter Art bei der Untersuchung von Gleichgewichten, an denen F^- -Ionen beteiligt sind, abzuklären.

Insbesondere sollten die durch die verhältnismäßig große Löslichkeit des Bleifluorids sich ergebenden Restriktionen ermittelt und ein günstiger Arbeitsbereich ausfindig gemacht werden.

Die Versuche wurden entsprechend den heutigen Methoden zur Untersuchung von Ionengleichgewichten mit Lösungen konstanter Ionenstärke (1-M KNO_3) durchgeführt. Die Temperatur betrug $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Wir untersuchten die Kette

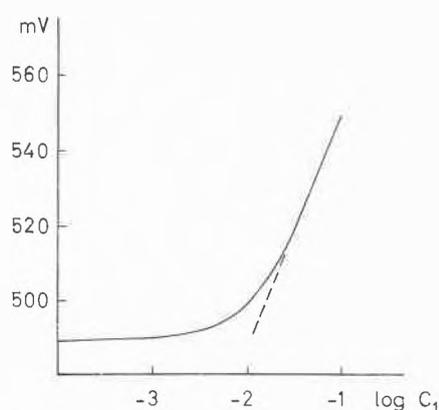


Abb. 1

* Eingegangen am 6. Oktober 1961.

¹ R. W. IVETT und T. DEVRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 63 (1941) 2821. H. H. BROENE und T. DEVRIES, *ibid.* 69 (1947) 1644.

Ihre EMK (in mV) ist gegeben durch die Gleichung

$$E = E^0' - 29,58 \log K_{so} + 59,16 \log [F^-], \quad (1)$$

wo $K_{so} = [Pb^{2+}][F^-]^2$. Wenn die Löslichkeit des Bleifluorids vernachlässigt wird, ergibt sich

$$E = E^0' - 29,58 \log K_{so} + 59,16 \log C_1.$$

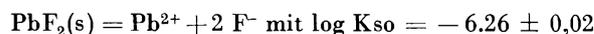
Durch Einsetzen von

$$E^{0''} = E^0' - 29,58 \log K_{so} \quad (2)$$

erhält man

$$E = E^{0''} + 59,16 \log C_1. \quad (3)$$

Das Experiment zeigt (Abb. 1) daß Gl. (3) für $C_1 > 0,02$ -M erfüllt ist ($E^{0''} = 607,6$ mV). Die Abweichungen im Bereich von $C_1 = 0$ bis $0,02$ -M lassen sich quantitativ durch die Reaktion



deuten. Dieser Wert wurde auch aus Gl. (2) erhalten, wobei $E^0' = 422,3$ mit Hilfe der Kette

$-Pb(-Hg)_{5\text{prozentig}} | PbF_2, C_2\text{-M } Pb(NO_3)_2, (1-2C_2)\text{-M } KNO_3 | 1\text{-M } KNO_3, 0,99\text{-M } KNO_3, 0,01\text{-M } KCl | AgCl, Ag +$
bestimmt wurde.

P. SCHINDLER und M. REINERT

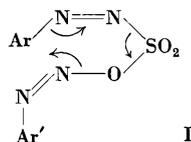
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Untersuchung der Azosynthese von Suckfüll und Dittmer mit Hilfe von schwerem Stickstoff¹

Kürzlich haben SUCKFÜLL und DITTMER² über eine neue Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen berichtet. Dabei wird ein Aryl-syn-diazosulfonat mit einem Aryldiazonium-Ion umgesetzt. Unter Abspaltung von je einem Äquivalent Stickstoff und SO_3 entsteht der Azokörper (1).



Verschiedene Beobachtungen führten die Autoren zum Schluß, daß eine Zwischenstufe $Ar-N_2-SO_2-O-N_2-Ar'$ durchlaufen wird, die nach einem Vielzentrenmechanismus (I) in die Produkte zerfällt.



Wir haben nun die Richtigkeit des von SUCKFÜLL und DITTMER postulierten Mechanismus dadurch geprüft, daß wir die Reaktion mit Verbindungen durchführten, welche mit schwerem Stickstoff markiert waren.

Aus I geht hervor, daß das Endprodukt den Stickstoff enthält, der aus dem Diazonium-Ion stammt, während der Diazosulfonat-Stickstoff in elementarer Form abgespalten wird.

Wir untersuchten die Reaktion von 2-Chlorphenylsyn-diazosulfonat mit der Diazoniumverbindung von 1-Naphthylamin-4-sulfosäure. Da es sich zeigte, daß neben der gewünschten Azoverbindung erhebliche Mengen von Nebenprodukten bei dieser Reaktion entstehen, mußte zunächst eine geeignete Reinigungsmethode entwickelt werden. Es erwies sich³, daß man die gesuchte Azoverbindung rein isolieren kann, wenn man das Roh-

produkt mit Eisessig extrahiert, den Extrakt eindampft und dann an Cellulosepulver mit *n*-Butanol/Pyridin/Wasser chromatographiert.

Wir führten zwei Versuche mit schwerem Stickstoff durch:

Im Versuch 1 wurde das 2-Chlorphenylsyn-diazosulfonat aus *o*-Chloranilin mit $Na^{15}NO_2$ (27,5% ^{15}N)⁴ hergestellt, während das Diazonium-Ion der 1-Naphthylamin-4-sulfosäure mit gewöhnlichem $NaNO_2$ hergestellt wurde. Im Versuch 2 wurde umgekehrt das Diazonium-Ion mit $Na^{15}NO_2$ markiert.

Zur N-Analyse der Azoverbindungen erwies sich eine Modifikation der Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmungsmethode von STEYERMARK⁵ als geeignet⁶. Die Überführung des gebildeten Ammoniaks in Stickstoff und die massenspektrographische Isotopenbestimmung wurde durch das Office National Industriel de l'Azote in Toulouse durchgeführt.

Wir erhielten folgende Resultate:

Versuch 1: 0,56% ^{15}N

Versuch 2: 10,9% ^{15}N

Obschon die Menge an schwerem Stickstoff etwas zu klein ist (theoretisch 13,8%), zeigt das Resultat, daß der von SUCKFÜLL und DITTMER vermutete Mechanismus richtig ist. Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieser neuen Azosynthese beschäftigt.

Wir danken Herrn Dr. F. SUCKFÜLL, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für anregende Diskussionen.

⁴ Bezogen von Office National Industriel de l'Azote in Toulouse.

⁵ A. STEYERMARK, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1561.

⁶ P. STRICKLER, Diplomarbeit ETH, 1961.

O. A. STAMM und H. ZOLLINGER

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

¹ Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 6. Oktober 1961.

² F. SUCKFÜLL und H. DITTMER, *Chimia* 15 (1961) 137.

³ E. GALLACCHI und P. MERTENS, Diplomarbeiten ETH, 1961.