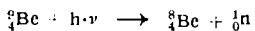


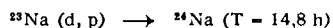
Dieses Element besitzt die besondere Kerneigenschaft, daß es durch energiereiche γ -Quanten zur Aussendung von Neutronen angeregt wird.



Man bestrahlt das Beryllium-haltige Mineral mit der γ -Strahlung eines Radio- ^{124}Sb -Präparates von ca. 1 Curie Stärke. Die in Paraffin verlangsamten Neutronen der Reaktion werden im Bortrifluorid-Zählrohr gemessen. Da die chemische Analyse von Beryllium im allgemeinen recht schwierig ist, kommt dieser Art der Bestimmung besondere Bedeutung zu, zumal sie auf alle Be enthaltenden Minerale angewendet werden kann. Cadmium und Bor stören die Messung zufolge ihres hohen Neutronenwirkungsquerschnittes. Sie verlangen eine Korrektur. Bei größter Empfindlichkeit der Anordnung, die ähnlich der in Bild 3 gezeigten ist, können an größeren Gesteinsproben noch 1-2 Teile Beryllium je Million nachgewiesen werden.

Deuteronen- und Protonen-Aktivierung

Keineswegs ist die Radioaktivierung auf die Neutronenreaktion beschränkt. Ebenso können andere geladene Teilchen, insbesondere Deuteronen, verwendet werden, um analytische Aufgaben zu lösen. Allerdings kann die Arbeit mit solchen Teilchen durch deren geringe Eindringtiefe in das zu untersuchende Material und durch das Auftreten von konkurrierenden Kernreaktionen erschwert sein. Eine Anwendung dieser Technik geben Laing, Johns u. a. Mit Hilfe der Kernreaktion



untersuchen sie die Einwanderung von Natrium in das Wandmaterial von Glasschmelzwannen²³⁾. Natrium wird für die Zerstörung der Wannen verantwortlich gemacht. Es zeichnet sich durch einen hohen Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen aus. Mittels β -Autorastrigraphie wird die Diffusion und der Angriff des Natriums sichtbar gemacht.

Ein sehr einprägsames Deuteronen-Aktivierungsbeispiel ist auch die schnelle und genaue Analyse kleiner Kohlenstoff-Mengen (bis herab zu 0,05%) in metallischem

²³⁾ K. M. Laing, R. E. Jones, D. E. Emhiser, J. V. Fitzgerald u. G. S. Bachman, Nucleonics, 9, Heft 4, 45 [1951].

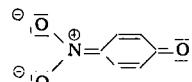
Zuschriften

Zur Mesomerie der Nitrophenolat-Ionen vom Standpunkt eines neuartigen Effektes in der Lichtabsorption

Von Prof. Dr. G. BRIEGLEB und Dipl.-Chem. G. ANGERER,
Würzburg

Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Institutes
der Universität Würzburg

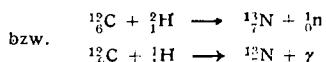
Bei den Nitrophenolen treten bei Abtrennung eines Protons im Bereich der langwelligeren Absorption keine neuartigen Banden auf, sondern es erscheint einfach die Absorptionsbande nach längeren Wellen verschoben (Bild 1). Man könnte die im Vergleich zu den Säuren langwelligere Absorption der Nitrophenolat-Ionen auf eine Mesomerie mit chinoider Grenzstruktur zurückführen, z. B.:



Jedoch zeigt die Ähnlichkeit der Spektren der o- und p- NO_2 -Phenole bzw. der o- und p-Phenolate mit den Spektren des m- NO_2 -Phenols bzw. m- NO_2 -Phenolats eine im Prinzip gleichartige Anregungsart in allen drei Nitrophenolaten, obwohl das m- NO_2 -Phenolat keine chinoide Struktur auszubilden vermag. Eistert¹⁾

¹⁾ B. Eistert: Privatmitteilung an Herrn G. Kortüm²⁾.

Eisen²⁴⁾. Die Kernreaktion geht nach folgender Gleichung



Die Eisenproben werden 10 min mit Deuteronen (oder Protonen) von 0,8 MeV eines Generators bestrahlt, und es wird die entstandene ^{13}N -Aktivität von 9,9 min Halbwertszeit gemessen und mit einem Standardpräparat von bekanntem Kohlenstoff-Gehalt verglichen.

Zusammenfassung

Als neue Arbeitsmethode, die auf breitester Grundlage anwendbar ist, eignet sich die Aktivierungsanalyse besonders zum Spuren-nachweis zahlreicher Elemente. Vorteile der Methode sind:

- 1) hohe Empfindlichkeit
- 2) keine Verseuchungs- und Einschleppungsgefahr
- 3) keine quantitative Trennung erforderlich
- 4) Trägerzugabe ersetzt „Submikrotechnik“ durch einfache chemische Operation.

Die Arbeitsweise vereinigt damit Zeitgewinn, Genauigkeit und Empfindlichkeit. Letztere, die in einigen Fällen die spektroskopische Nachweisbarkeit noch weit übertrifft, wird in erster Linie durch den Wirkungsquerschnitt für die betreffende Kernreaktion, die Halbwertszeit und die Größe der Neutronenintensität bestimmt. In besonderen Fällen ist bereits aus der Abfallskurve einer aktivierten Probe die Zusammensetzung erkennbar und so eine zerstörungsfreie Analyse möglich. In Gemischen vieler Substanzen ist dagegen eine chemische Trennung in die Komponenten und nachfolgende Aktivitätsmessung notwendig. Auch Elemente mit sehr hohem Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen, die keine Isotope bilden, können erfaßt werden. Die Schwächung eines Neutronenstrahles wird dann gemessen und so das Element bestimmt. Auch andere Kernreaktionen (γ, n), (n, α) und (d, n), sind zur Lösung analytischer Aufgaben geeignet.

Der Aktivierungsanalyse ist bereits ein sehr breites Anwendungsbereich erwachsen, und die Methode dürfte geeignet sein, der Forschung und der Technik ein unentbehrliches Hilfsmittel zu werden.

Eingeg. am 7. August 1952 [A 454]

²⁴⁾ M. v. Ardenne u. F. Bernhard, Z. Physik 122, 740 [1944].

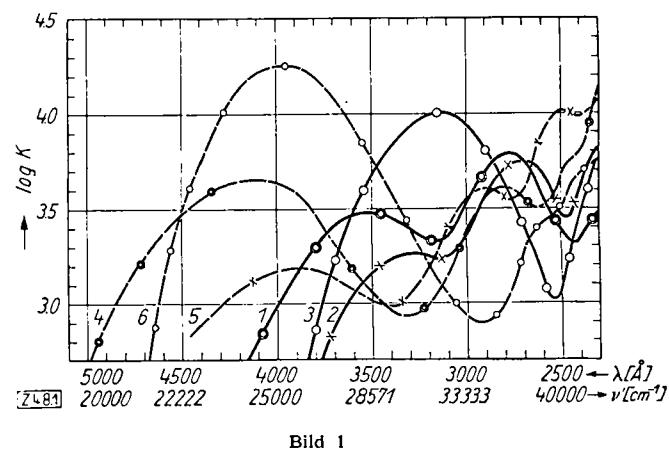


Bild 1

- 1) o-Nitrophenol in 10^{-3} n HCl —— ⊙ ——;
- 2) m-Nitrophenol in 10^{-3} n HCl —— × ——;
- 3) p-Nitrophenol in 10^{-3} n HCl —— ○ ——;
- 4) o-Nitrophenol in 10^{-3} n NaOH —— ⊙ ——;
- 5) m-Nitrophenol in 10^{-3} n NaOH —— × ——;
- 6) p-Nitrophenol in 10^{-3} n NaOH —— ○ ——.

vermutete daher die Mitwirkung der Lösungsmittelmoleküle, so weit diese OH-Gruppen enthalten, z. B.:

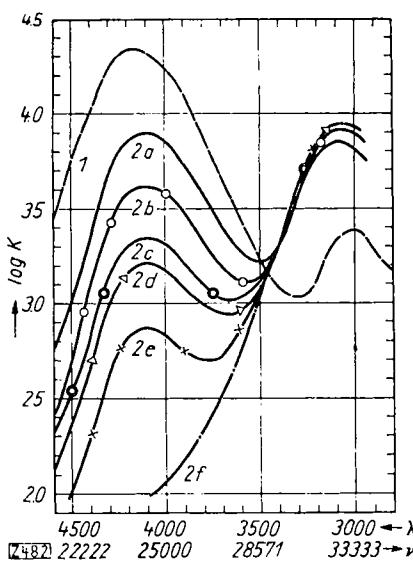
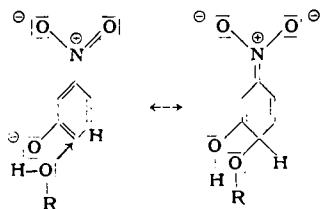


Bild 2

Tetramethylammonium-p-nitrophenolate in Dioxan: 1) $c = 1,07 \cdot 10^{-4}$; 2a) $c = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 2 h nach Herstellg.; 2b) $c = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 24 h nach Herstellg.; 2c) $c = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 48 h nach Herstellg.; 2d) $c = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 72 h nach Herstellg.; 2e) $c = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 5 Tage nach Herstellg.; 2f) $c = 5,4 \cdot 10^{-6}$ 8 Tage nach Herstellg.

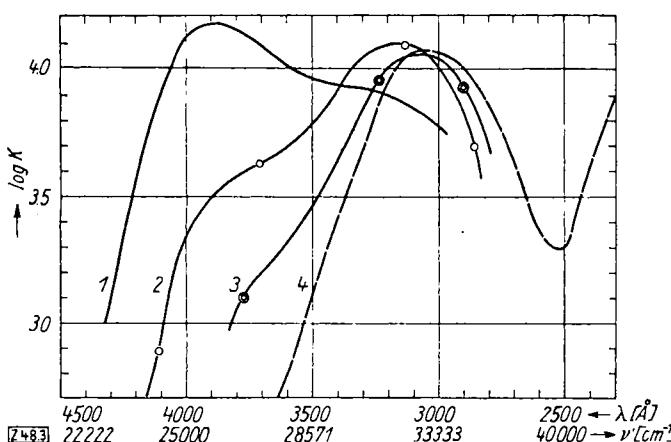


Bild 3

- 1) Natrium-p-nitrophenolat in Piperidin, $c = 1,03 \cdot 10^{-4}$
- 2) Natrium-p-nitrophenolat in Piperidin-Heptan 1:2, $c = 3,44 \cdot 10^{-4}$, $t = 25^\circ\text{C}$
- 3) Natrium-p-nitrophenolat in Piperidin-Heptan 1:2, $c = 3,44 \cdot 10^{-4}$, $t = 80^\circ\text{C}$
- 4) p-Nitrophenol in Dioxan, $c = 1,08 \cdot 10^{-3}$

Erhöhung der Phenolat-Konzentration (Bild 4) oder Erhöhung des Butanol- oder Piperidin-Gehaltes in einer anfangs „farblosen“ Lösung bringt die 4000 Å-Bande wieder zum Entstehen. In Piperidin-Heptan-Mischungen läßt sich das Verschwinden und Wiedererscheinen der 4000 Å-Bande durch Erwärmung und Abkühlen bewirken (Bild 3).

Auch m- und o-NO₂-Phenolat-Lösungen, z. B. in Butanol oder Piperidin lassen sich durch Zugabe von Heptan „entfärbten“.

Es handelt sich um definierte Gleichgewichte³⁾, wie auch der isobestische Punkt in den Bildern 4 und 3 erkennen läßt. Die NO₂-Gruppen wirken als Elektronenaceptoren und treten als

³⁾ G. Kortüm, Z. physikal. Chemie (B) 42, 39 [1939]; Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 409 [1941].

⁴⁾ Die Gleichgewichte stellen sich erst nach einer gewissen Zeit auf ihren endgültigen Wert ein. Kinetische Messungen wurden ausgeführt.

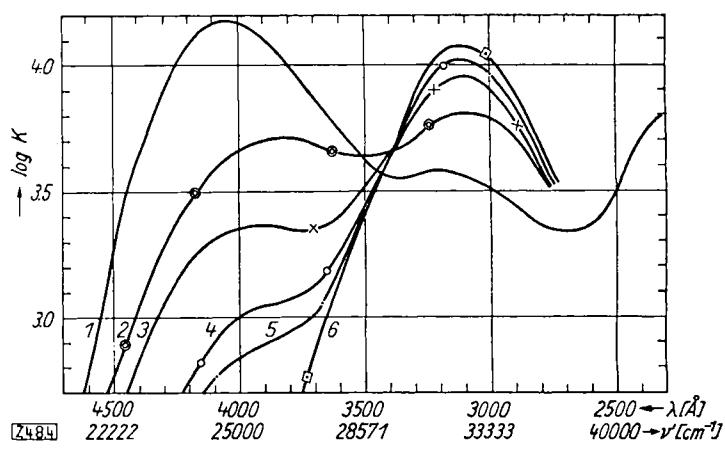
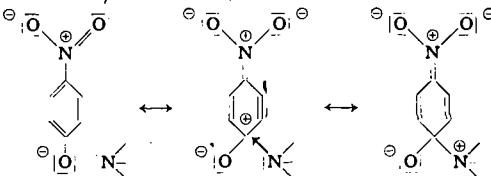


Bild 4

Natrium-p-nitrophenolat in 1) Butanol, $c = 1,02 \cdot 10^{-4}$; 2) Butanol-Heptan 1:2, $c = 3,28 \cdot 10^{-4}$; 3) Butanol-Heptan 1:2, $c = 5,10 \cdot 10^{-5}$; 4) Butanol-Heptan 1:2, $c = 1,75 \cdot 10^{-5}$; 5) Butanol-Heptan 1:2, $c = 1,49 \cdot 10^{-5}$; 6) Butanol-Heptan 1:2, $c = 1,02 \cdot 10^{-5}$.

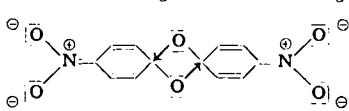
Antibasen mit Elektronendonatoren, also mit Basen (NH_3 , Piperidin, Anilin, OH^- , RCOO^-) oder OH-haltigen Lösungsmitteln in Wechselwirkung. Es bilden sich mehr oder weniger stabile Resonanzkomplexe aus mit chinol-chinoiden Grenzstrukturen⁴⁾.



Es soll mit einem solchen Resonanz-Formelschema mit betäubartigen Komplexen keineswegs etwas Endgültiges gesagt sein, da natürlich auch noch andere Möglichkeiten denkbar wären, zwischen denen wir hoffen einmal entscheiden zu können.

Die Resonanzkomplexe sind Träger der für die Farbe der Phenolat-Ionen charakteristischen langwelligen Absorptionsbande. Wir haben den Typus eines Redox-Gleichgewichtes, das durch das Verschwinden oder Entstehen einer typischen Absorptionsbande indiziert wird. Die Komplexe zerfallen bei Verringerung der Konzentration oder beim Verdünnen mit indifferenten Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen). Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Resonanzkomplexe und der Säure- und Basenstärke der Komponenten. Aber auch sterische Effekte sind dabei von maßgebender Bedeutung.

Es ist auch eine Elektronendonator-Acceptor-Wechselwirkung der Anionen unter sich möglich, z. B.:



Eine solehe Wechselwirkung dürfte die Ursache der Gelbfärbung im Kristallgitter oder der anfänglichen Gelbfärbung verdünnter Dioxan-Lösungen sein, in denen die Komplexe dann zerfallen.

Es wurden auch Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Die Gleichgewichte wurden quantitativ gemessen.

Die Pikrate zeigen ganz analoges Verhalten (vgl. a. Stelle).

Zusammenfassend ist noch einmal hervorzuheben, daß die üblicherweise formulierten chinoid-mesomeren Strukturen selbst bei o- und p-NO₂-Phenol oder im Pikrat-Ion sich in der Einzelmolekül in Lösungsmitteln ohne basische, d. h. ohne Elektronendonator-Eigenschaften, gar nicht ausbilden können, sondern erst in einem Basen-Antibasen-Resonanzkomplex in Gegenwart von Elektronendonatoren. Das freie Nitrophenolat-Ion unterscheidet sich in seiner Lichtabsorption nicht prinzipiell von der undissoziierten Säure (Bild 3).

Ein eing. am 6. November 1952 [Z 48]

⁴⁾ Zugabe von Heptan verringert die Dielektrizitätskonstante und vermehrt die Coulombsche Assoziation entgegengesetzt geladener Ionen (Bjerrum). Diese kann aber nicht die Ursache der Auslöschung der 4000 Å-Bande sein, da beim Verdünnen die Bande verschwindet; zudem sind Zusätze von indifferenten Salzen — die nicht als Elektronendonatoren wirken können — von sek. Einfluß auf das Spektrum. Auch eine Anionassoziation mit Londonischen Dispersionskräften (Scheibe, Kortüm, Förster) ist auszuschließen. Stärkere Dispersionskräfte sind an stärkere Absorption gebunden als Folge mesomerer Grenzstrukturen, die sich durch den Ort der Ladung unterscheiden, was nach bisherigen Vorstellungen beim p-NO₂-Phenol der Fall wäre, aber nicht beim m-NO₂-Phenol, das sich aber völlig analog verhält.