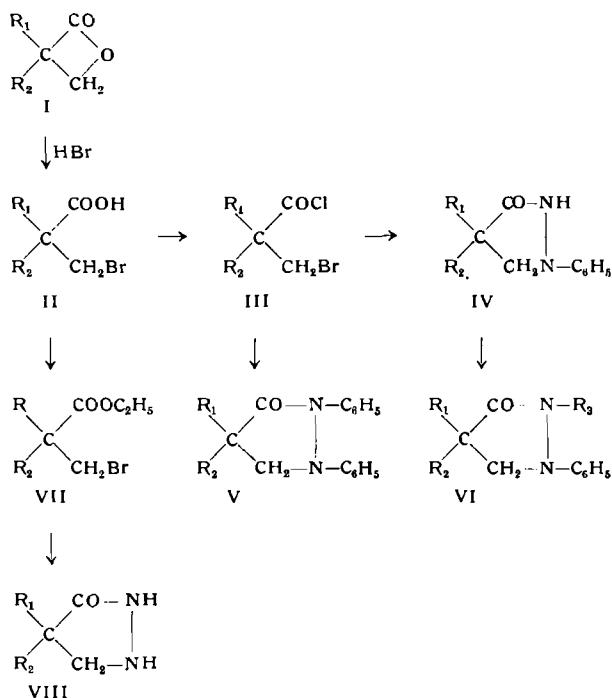


Die 3-Pyrazolidinone VIII sind mäßig bis gut löslich in Wasser und reagieren amphoter; sie sind sehr starke Reduktionsmittel. Die 1-Phenyl-3-pyrazolidinone (IV) verhalten sich wie einbasische Säuren und als solche können sie titriert werden. Die 1-Phenyl-2-alkyl- und die 1,2-Diphenyl-3-pyrazolidinone sind neutrale, lipophile Stoffe.

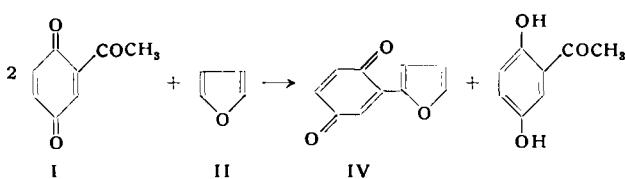


Der größte Teil der beschriebenen 3-Pyrazolidinone ist im Tierversuch auf entzündungshemmende Eigenschaften untersucht worden, wobei einige der Verbindungen antiphlogistische Wirkung zeigen, welche derjenigen von Phenylbutazon deutlich überlegen sein kann.

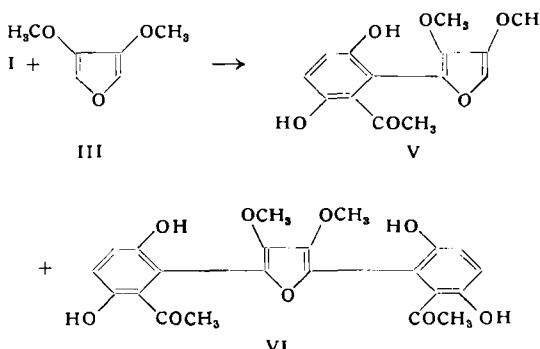
P. BOSSHARD und C. H. EUGSTER, Zürich: Anomale Diels-Alder-Reaktionen zwischen Furanen und Acylchinonen.

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Reaktion von Chinonen mit Furanen wurde über die Addition des 2-Acetyl-p-benzochinons (I) an Furan (II) und 3,4-Dimethoxyfuran (III) berichtet.

Das aus I und II in langsamer Reaktion gebildete rubinrote Produkt IV ist ein Chinon (λ_{\max} 435–444 m μ , $\log \epsilon$ 3,76).

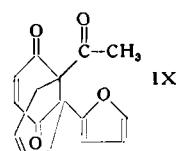


Durch Reduktion von IV zum Hydrochinon und dessen Leukoacetylierung, katalytische Hydrierung, alkalischen und oxydativen Abbau wurde die Struktur sichergestellt.



Unter Bildung der Hydrochinone V und VI reagiert I mit III. Sie lassen sich mit Braunstein leicht zu den Chinonen VII und VIII oxydieren und stellen zusammen mit IV die ersten α -Furylbenzochinone dar.

IV addiert Butadien zu einer Verbindung der Formel $C_{18}H_{14}O_4$ (F_p 113–115 °C, λ_{\max} 357 m μ , $\log \epsilon$ 4,14), welcher die Struktur IX zugewiesen wird.



[VB 531]

Struktur und Eigenschaften geschmolzener Salze

Ebenso wie die ionisierten Gase (Plasmen) sind auch die ionisierten Flüssigkeiten (geschmolzene Salze) seit einigen Jahren der Gegenstand intensivierter Forschung. In beiden Fällen wirkt die Aussicht auf kerntechnische Anwendungen stimulierend: Dort die Verwirklichung eines Fusionreaktors, hier die Weiterentwicklung der Spaltungsreaktoren. Ein Beispiel ist der im Bau befindliche homogene Reaktor auf $^7LiF + BeF_2 + UF_4$ -Basis in Oak Ridge.

In diesem Sommer fanden drei Tagungen über geschmolzene Salze statt:

1.) 18. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) in Montreal (7.–11. August) mit 52 Vorträgen über geschmolzene Salze;

2.) Gordon Research Conference on Fused Salts in Meriden, N.H. (28. Aug.–1. Sept.); 32 Vorträge;

3.) Discussion of the Faraday Society mit dem Thema „The Structure and Properties of Ionic Melts“ in Liverpool (5.–7. Sept.) 25 Vorträge.

Nur zwei Deutsche haben mit drei Vorträgen zu dieser stattlichen Zahl von 109 Vorträgen beigetragen. Es mag verwunderlich, daß Deutschland, das vor 35 Jahren führend auf dem Gebiet der geschmolzenen Salze war (Lorenz, Biltz, W. Klemm, Jost u. a.) an der neuen Entwicklung so wenig teilnimmt.

Im folgenden wird über einige Vorträge referiert, die an der Liverpooler Tagung gehalten worden sind.

B. Cleaver, Elizabeth Rhodes und A. R. Ubbelohde (London) berichteten über das UV-Absorptionspektrum von Nitraten, in dem bei ca. 33000 cm $^{-1}$ eine Bande zu beobachten ist, die von einem verbo-

tenen Elektronenübergang des Nitrat-Ions herrührt, der erst durch die Störung seitens der Kationen möglich wird. Daher ist die Absorption der Alkalinitrate am stärksten für $LiNO_3$ und wird mit wachsendem Kationenradius schwächer. Die Anregungsenergie ist näherungsweise

$$E = E_0 + h^2/8 m r_0^2$$

wo r_0 die mittlere Entfernung des angeregten Elektrons vom N-Atom ist. Der spektroskopisch bestimmte r_0 -Wert stimmt ungefähr mit dem Abstand der nächsten Kationenschale vom N-Atom überein und nimmt im allgemeinen sowohl im Kristall wie in der Schmelze so mit der Temperatur zu, wie man es nach der thermischen Ausdehnung des Salzes erwartet. Beim Schmelzen jedoch wird r_0 trotz Volumenvergrößerung sprunghaft kleiner. Dies spricht für die Bildung von Komplexen beim Schmelzen, in denen die Kation-Anion-Entfernung geringer ist als im Kristall.

In geschmolzenen Mischungen von Alkali-Erdalkali- und Erdnitraten gilt nach G. P. Smith und Ch. R. Boston (Oak Ridge/USA) für die erwähnte Anregungsenergie die Regel

$$E = 0,34 \sum_i \frac{z_i}{r_i} \bar{N}_i + 3,81$$

worin z_i , r_i und \bar{N}_i Ladung, Radius und Äquivalentbruch des Kations i bedeuten, falls z/r nicht zu groß ist (0,6 Å $^{-1}$ für Cs^+ bis 2,63 Å $^{-1}$ für La^{3+}). Die E-Werte sind jedoch bei Mg^{2+} (3,08 Å $^{-1}$) und Y^{3+} (3,26 Å $^{-1}$) wesentlich geringer als nach der Regel. Letz-

teres deutet auf eine gegenüber den anderen Kationen sprunghaft verminderte Koordinierung von Mg^{2+} und Y^{3+} mit dem Nitrat-Ion.

Aus den Absorptionsspektren im Sichtbaren von Co^{2+} und Ni^{2+} in eutektischer $Li_2SO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4$ -Schmelze bei $550^\circ C$ schlossen K. E. Johnson und I. S. Piper (Urbana/USA), daß in diesen Schmelzen Co^{2+} tetraedrisch und Ni^{2+} oktaedrisch von Sulfat-Ionen umgeben ist. Nach Untersuchungen von B. R. Sundheim und M. Kukk (New York) lassen die Absorptionsspektren im Sichtbaren von Mn^{2+} und Co^{2+} in eutektischen $LiCl + KCl$ - und $LiBr + KBr$ -Schmelzen bei 380 bis $480^\circ C$ erkennen, daß Mn^{2+} und Co^{2+} in ihnen stets tetraedrisch mit Halogenionen koordiniert sind.

Die aus Röntgeninterferenzen an geschmolzenen Li-, Na- und K-Carbonaten und Sulfaten bei 750 – 1100° gewonnenen radialen Verteilungskurven haben, wie J. Zarzycki (Saint-Gobain/Paris) fand, Maxima beim C–O- bzw. S–O-Abstand des CO_3^{2-} - bzw. SO_4^{2-} -Ions und liefern hierfür auch nahezu die richtigen Koordinationszahlen 3 bzw. 4. Der O–O-Abstand zeigt sich jedoch ebenso wenig wie in geschmolzenen Nitraten. Der bei Berührung zu erwartende Abstand zwischen Kation und O tritt dagegen in den Verteilungskurven klar hervor. Weitere schwache Buckel ließen sich nicht deuten. Unter der Annahme, daß jedes Kation mindestens je ein O-Atom von zwei Anionen berührt, kann aus dem Molvolumen der Schmelzen geschlossen werden, daß von Li zum K hin die Tendenz der Kationen ansteigt, die Anionen an ihren Ecken zu berühren.

Nach J. D. Corbett et al. (Iowa State University) zeigen die Phasendiagramme von $LaJ_3 + La$, $CeJ_3 + Ce$ und $PrJ_3 + Pr$ im Gegensatz zu den entspr. Chlorid-Systemen Dijodide. Ihre inkongruenten Schmelzpunkte (LaJ_2 , $880^\circ C$, CeJ_2 , $808^\circ C$, PrJ_2 , $758^\circ C$) liegen im Gegensatz zu NdJ_2 und SmJ_3 höher als die Schmelzpunkte der Trijodide. Die 3 Festkörper sind dunkel-farbig, sehr leitfähig ($\kappa > 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zweckmäßig durch die Formel $M^{3+} e^-(J^-)_2$ zu beschreiben (e^- = Leitungselektron); NdJ_2 hingegen ist ein Isolator.

J. Brynestad et al. (Trondheim, Norwegen) trugen über das Phasendiagramm Kryolith/ Al_2O_3 vor. Die Kryolith-Seite des Phasendiagramms von $Na_3AlF_6 + Al_2O_3$ zeigt ein Eutektikum bei $21 \text{ mol } \% Al_2O_3$ und $962^\circ C$. Es besteht keine feste Löslichkeit von Al_2O_3 in Na_3AlF_6 . Die Gefrierpunktserniedrigung bei geringer Al_2O_3 -Konzentration zeigt, daß ein Al_2O_3 -Molekül in Na_3AlF_6 gelöst drei fremde Teilchen entstehen läßt. Aus der Krümmung der Liquidkurve und der Zunahme der Viscosität folgt, daß sich die Sauerstoff enthaltenden Teilchen bei weiterer Al_2O_3 -Zugabe zusammenlagern.

O. J. Kleppa und L. S. Hersh (Chicago) fanden, daß die Mischungswärme ΔH beim Lösen von wenig flüssigem $Ca(NO_3)_2$ in viel Li-, Na-, K- oder Rb-Nitrat bei $350^\circ C$ $+0,3$, $-0,8$, $-2,9$ bzw. $-4,3 \text{ kcal/Mol}$ beträgt. Das Ergebnis ist darstellbar durch die Regel

$$\Delta H = 0,3 - 225 ([r_+ - r_{2+}/2]/(d_1 + d_2))^2 \text{ kcal/Mol},$$

wo r_{2+} und r_+ die Ionenradien der beiden Kationen und d_1 und d_2 die Summen der Ionenradien der beiden Salze sind.

Thermogravimetrisch und chemisch haben D. Kumar, R. G. Ward und D. J. Williams (Sheffield) nachgewiesen, daß Silicat-Fluorid-Schmelzen an trockne Luft SiF_4 und an feuchte Luft HF abgeben, wobei im letzteren Fall pro zwei abgegebene HF-Moleküle ein O aufgenommen wird. Die SiF_4 -Abgabe wird sehr klein, wenn die Schmelze mehr als 55 bis 60 Mol-% Metalloxyd enthält, weil dann das meiste Fluor in der Schmelze als F-ION vorliegt. Unterhalb dieser Konzentration ist F auch an Si gebunden.

Die aus EMK-Messungen an Konzentrationsketten und an Bildungsketten ermittelten Aktivitäten stimmen gut überein für Systeme wie $AgCl + KCl$, $AgBr + PbBr_2$, $AgBr + KBr$, $AgBr + NaBr$ und $AgBr + LiBr$, wie J. G. Murgulescu und S. Sternberg (Bukarest) fanden. Das Diffusionspotential ist hier also so gering, daß bedenkenlos mit Konzentrationsketten gemessen werden kann. Polarisationsmessungen, die 10^{-8} sec nach der Stromunterbrechung bei einer Genauigkeit von $1,5 \text{ mV}$ mit einer oszillographischen Methode erfolgen, liefern beim System $AgCl + AgBr$ die gleichen Aktivitäten wie EMK-Messungen an Bildungsketten. Die oszillographische Methode wird besonders für Alkalihalogenidgemische mit gemeinsamem Kation empfohlen.

A. S. Dworkin, H. R. Bronstein und M. A. Bredig (Oak Ridge/USA) haben Ca, Sr, La und Nd zu ihren geschmolzenen Chloriden gegeben. Dabei steigt die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen an. Die formale Äquivalent-Leitfähigkeit Λ_M des gelösten Metalls

ändert sich von der unendlich verdünnten bis zur gesättigten Lösung folgendermaßen:

$$\Lambda_{La} (910^\circ C): 800 \rightarrow 2000 \Omega^{-1} \text{ cm}^2,$$

$$\Lambda_{Sr} (910^\circ C): 950 \rightarrow 1250 \Omega^{-1} \text{ cm}^2,$$

$$\Lambda_{Ca} (855^\circ C): 800 \rightarrow 450 \Omega^{-1} \text{ cm}^2,$$

$$\Lambda_{Nd} (855^\circ C): 130 \rightarrow 40 \Omega^{-1} \text{ cm}^2.$$

In den Schmelzen findet Elektronenleitung statt, die in verschiedenem Maße durch Einfang der Elektronen (z. B. $Nd^{3+} + e^- \rightarrow Nd^{2+}$) behindert wird.

Die EMK der Kette $Ag (310^\circ C)/AgNO_3 + NaNO_3/Ag (360^\circ C)$ haben R. Schneebaum und B. R. Sundheim (New York) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Salzmischung zu einem Zeitpunkt gemessen, als noch keine Entmischung eingetreten war. Die Thermokraft steigt vom reinen $AgNO_3$ ($319 \mu V/Grad$) mit wachsender $NaNO_3$ -Konzentration zunächst langsam und schließlich sehr steil zum Wert des reinen $NaNO_3$ ($797 \mu V/Grad$) an.

Nach Alfred Klemm, Wilfried Fischer, W. Herzog und A. Neubert (Mainz) nehmen die auf den gleichen relativen Massenunterschied bezogenen relativen Beweglichkeitsdifferenzen isotoper Erdalkali-Ionen in reinen geschmolzenen Halogeniden in der Reihenfolge $MgCl_2, CaBr_2, CaCl_2, SrCl_2, BaCl_2$ ab. Die als Schichtengitter kristallisierenden Salze $MgCl_2, ZnBr_2, ZnCl_2$ und $CdCl_2$ zeigen einen besonders großen Isotopieeffekt. In $CdCl_2$ ist die Beweglichkeit von gelöstem Cd relativ zum Cl^- nur um 8 % kleiner als die von Cd^{2+} . Dagegen ist in $PbCl_2$ die scheinbare Beweglichkeit von gelöstem Pb relativ zum Pb^{2+} wesentlich größer als die von Cl^- . Letzteres weist auf Elektronenleitung im System $PbCl_2 + Pb$ hin. Bei $500^\circ C$ ist die äußere Überführungszahl des Kations in $ZnCl_2$, 0,66 und in $TlCl$ 0,43. Der Temperaturkoeffizient dieser Überführungszahl ist in $ZnCl_2$ $-3,1 \cdot 10^{-4} \text{ Grad}^{-1}$ und in $TlCl$ $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ Grad}^{-1}$.

In geschmolzenen $KNO_3 + Ba(NO_3)_2$ -Gemischen ($350^\circ C$) nimmt, wie E. Rhodes (London) mitteilte, die Äquivalenteleitfähigkeit von $37 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ im reinen KNO_3 bis $30 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ im Gemisch mit 22 Äquiv.-% $Ba(NO_3)_2$ ab. Im Gegensatz zum Kristall, wo die Beimengung von zweiwertigen Ionen die Leitfähigkeit infolge der Vermehrung positiver Löcher erhöht (Wagner-Effekt), bewirken also in der Schmelze zweiwertige Kationen eine vermehrte Behinderung der Ionenbeweglichkeiten, vermutlich weil die mehrwertigen Ionen eine Kontraktion der verhältnismäßig kompressiblen Schmelze bewirken.

Mit einer Kapillarenmethode, bei der das Bad aktiv und der Inhalt der Kapillare zunächst inaktiv ist, haben J. O'M. Bockris und G. W. Hooper (Univers. Pennsylvania) die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen und Anionen in $NaCl$ (830 – $990^\circ C$), $RbCl$ (740 – $880^\circ C$), $CsCl$ (668 – $793^\circ C$) und NaJ (670 – $806^\circ C$) gemessen. Die sechs Aktivierungswärmen der drei Chloride liegen zwischen 7320 und 8390 cal/Mol, die beiden des Jodids bei 4030 (Na^+) und 4420 (J^-) cal/Mol. Die praeexponentiellen Faktoren sind etwa $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die Diffusionskoeffizienten erhöhen sich beim Schmelzen der Salze ungefähr um den Faktor 10^4 , wobei das Verhältnis D_+/D_- ungefähr erhalten bleibt. Für die Diskussion der Ergebnisse wurde ein Modell empfohlen, bei dem der Transport durch Ionensprünge in Löcher von Ionengröße geschieht. [VB 537]

Isotopen-Studiengesellschaft

Essen, 18. Oktober 1961

Aus den Vorträgen:

F. BAUMGÄRTNER und A. SCHÖNTAG, München: Aktivierungsanalyse in der Kriminaltechnik.

Die Aktivierungsanalyse ist als Methode der Spurenbestimmung für die Kriminaltechnik zur Identifizierung wertvoll. Meistens läßt eine Gleichheit sehr vieler Spurenelemente die Folgerung auf stoffliche Identität zu.

Aber auch zur Rekonstruktion von Einzelheiten des Tatablaufes kann die Aktivierungsanalyse nützlich sein. So ist bei Schußwaffendilekten oft die Kenntnis der Schußentfernung wichtig. Bisher ließen spektralanalytische Untersuchungen des Pulverschmauch-Niederschlags in der Umgebung der Einschüßstelle nur Schußentfernung bis etwa 80 cm rekonstruieren. Aktivierungsanalytisch sind dagegen noch Antimon-Spuren aus dem Zündhütchen der Patrone nachweisbar, wenn aus 2 m Entfernung geschossen wurde. Es handelt sich dabei um Nanogramme.

Schließlich bietet die Aktivierungsanalyse in Kombination mit der γ -Spektroskopie die Möglichkeit der zerstörungsfreien Analyse, wodurch die Proben als Beweismaterial erhalten bleiben.

[VB 534]