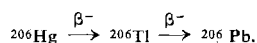


träger, Fällung von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  durch Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$ , waschen mit 1N HCl und Alkohol/Äther; Messung. Zeitbedarf: 5 min. Erzielte Dekontaminationsfaktoren:  $^{210}\text{Pb}$ : 1010;  $^{210}\text{Bi}$ : 108;  $^{210}\text{Po}$ : 106;  $^{206}\text{Tl}$ : 105.

Bei Trennversuchen unter Verwendung eines 100 mC RaD-Präparates ergab sich aus den Beta-Messungen der im  $\text{Hg}(\text{I})$ -chlorid-Niederschlag enthaltenen Aktivitäten (nach Abziehen des langlebigen Untergrunds) eine in ihrem Anfangsteil von der Nachbildung eines kürzerlebigen Tochternuklids überlagerte Abfallkurve. Unabhängig von chemischen Gesichtspunkten kann es sich demnach bei der gefundenen Aktivität nur um die des  $^{206}\text{Hg}$  handeln; aus  $^{206}\text{Hg}$  bildet sich  $^{206}\text{Tl}$  nach:



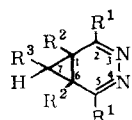
Aus der Abklingkurve wurde eine Halbwertszeit von  $8,2 \pm 0,4$  min für das  $^{206}\text{Hg}$  ermittelt. Die isolierte Menge des  $^{206}\text{Hg}$  entsprach einer Impulsrate von 265 Imp/min zu Beginn der Trennung.

Bei gamma-spektrometrischen Untersuchungen wurde neben der Tl-Röntgenlinie bei 73 keV eine intensive, bei der Mehrzahl der Zerfälle emittierte Linie bei 310 keV gefunden. Theoretisch wurde dieser Gamma-Übergang nur bei 0,2 % der Zerfälle erwartet. Für das  $^{206}\text{Hg}$  wird die Bezeichnung RaD'' vorgeschlagen.

## Über das Diaza-norcaradien-Ringsystem

Günther Maier, Karlsruhe

Das Norcaradien und seine einfach substituierten Derivate liegen nach unseren heutigen Kenntnissen in Wirklichkeit ausschließlich in der monocyclischen Cycloheptatrien-Struktur vor. Dagegen sind Derivate des 3,4-Diaza-norcaradiens bei Zimmertemperatur stabil.



(1a)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

(1b)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$

(1c)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$

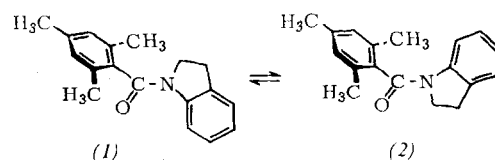
(1d)  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$

Die NMR-Spektren von (1a) bis (1d) beweisen nicht nur das bicyclische Norcaradien-Gerüst mit deutlich gegeneinander gewinkelten Ringen, sondern gestatten auch eine sterische Zuordnung der in 7-Stellung stehenden Substituenten. Protonen in syn-Stellung zum Dihydropyridazin-Ring werden stärker abgeschirmt als solche in anti-Stellung. Für eine Delokalisierung der 1,6-Bindung konnten keine Hinweise gefunden werden. Die UV-Spektren von (1a) bis (1d) zeigen zwei Maxima bei 249 bis 255 und 290 bis 320 m $\mu$ , während 3,7-Diphenyl-1,2-diaza-cyclohepta-2,7-dien (1,6-Bindung in (1a) durch zwei Wasserstoffatome ersetzt) ein Maximum bei 261 m $\mu$  besitzt. Dieser charakteristische Unterschied in der UV-Absorption spricht für einen starken konjugativen Einfluß des Dreirings im Diaza-norcaradien-Molekül.

## Über Rotationsisomere von Amiden der Mesitylencarbonsäure

A. Mannschreck, Heidelberg

Bei Carbonsäureamiden ist die Drehbarkeit um die C-N-Bindung erschwert, weil die beiden ebenen Konformationen der Amidgruppe durch Mesomerie begünstigt werden. Sind die Substituenten am N-Atom verschieden, so können Rotationsisomere auftreten. Die Protonenresonanz-Spektren einer Reihe von Amiden der Mesitylencarbonsäure beweisen die Bevorzugung zweier Konformationen, z. B. (1) und (2). Auf Grund dieser räumlichen Anordnung der Gruppen konnten die Isomeren eindeutig zugeordnet werden; so ergab sich in  $[\text{D}_6]$ -Aceton bei 37 °C ein Verhältnis (1):(2) = 66:34. Die Isomeren-Verhältnisse werden vorwiegend vom Raumbedarf der jeweiligen Substituenten am N-Atom bestimmt. Die Tem-



peraturabhängigkeit der Spektren ist mit der angegebenen Deutung in Einklang.

Da Carbonsäureamide am Sauerstoff protoniert werden [73], liegen auch in stark sauren Lösungen im Gleichgewicht zwei Isomere vor, z. B. in Trifluoressigsäure die Kationen von (1) und (2) im Verhältnis 45:55. Löst man ein kristallines Säureamid in einer starken Säure, so stellt sich dieses Verhältnis nur langsam ein (z. B.  $\tau_{1/2} \approx 5$  min in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  bei 37 °C). Sofort nach dem Auflösen erhält man ein Protonenresonanz-Spektrum, in dem eines der Isomeren (im gewählten Beispiel: (1)) weit überwiegt. Demnach kann angenommen werden, daß im Kristall ein Rotationsisomeres vorliegt, das sich nach dem Auflösen teilweise isomerisiert. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht im einzelnen geklärt.

## Die Überföhrungszahl des $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ions in wäßriger $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung

G. Marx, Berlin

Die Überföhrungszahl des  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ions in wäßriger Lösung ist bisher nicht direkt gemessen worden. Die beschriebenen, aus Messungen der Überföhrungszahl der H-Ionenkomponente nach der EMK-Methode und nach der Methode der Grenzflächenwanderung sowie aus Leitfähigkeitsmessungen rechnerisch ermittelten Werte für die Ionenleitfähigkeit des  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  weichen stark voneinander ab ( $16,0 \leq \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \leq 42 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ ).

Ein neues Meßverfahren wurde entwickelt, das es gestattet, die Wanderung einer Grenzschrift zwischen einer radioaktiven und einer inkativen Lösung mit Strahlendetektoren zu verfolgen. Das Verfahren wurde am Salzpaar HCl/KCl mit  $^{42}\text{K}$  als Leitisotop überprüft.

Mit diesem Verfahren gelang es, die Überföhrungszahl  $n$  des  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ions in wäßriger  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung von 0,005 bis 0,1 Mol/l mit  $^{32}\text{P}$  bei 25 °C zu ermitteln. Als Indikator diente eine wäßrige Kalium-p-aminobenzoat-Lösung.

Der Grenzwert für  $n$  bei der Konzentration  $c_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 0$  ergab sich zu  $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^0 = 0,302 \pm 0,003$ . Unter Berücksichtigung der Äquivalentleitfähigkeit des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei unendlicher Verdünnung,  $\Lambda_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^0 = 105,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ , wurde aus der Beziehung  $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^0 \Lambda_{\text{KH}_2\text{PO}_4}^0 = \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^0$  die Ionenleitfähigkeit des  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ions zu  $31,9 (\pm 0,3) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$  ermittelt.

## Aktivierungsanalytische Bestimmung des Zr/Hf-Verhältnisses

E. Merz (Vortr.) und E. Schrage, Jülich

Die nach unseren früheren Untersuchungen über „erloschene“ Radioaktivitäten gefundenen Zr- und Hf-Gehalte in Meteoriten und das sich ergebende Zr/Hf-Verhältnis von durchschnittlich 27 ließen vermuten, daß möglicherweise eine Zr-Hf-Fraktionierung zwischen Erde und Meteoriten stattgefunden haben könnte, da für verschiedene Gesteine dieses Verhältnis im Durchschnitt bedeutend höher liegt. Die Überprüfung nach einem verbesserten Analysenverfahren bestätigte, daß die Zr/Hf-Verhältnisse in Chondriten kleiner als die in zirkon-haltigen Gesteinen sind. Der Mittelwert für drei untersuchte Chondrite liegt bei ca. 35, während er für Zirkone aus einem Gabbro und einem Syenit zu 50 bzw. 108 gefunden wurde. Die absoluten Hf-Gehalte in den Meteoriten betragen durchschnittlich 0,35 ppm und die Zr-Gehalte 12 ppm. Dies ist von erheblichem Interesse für die Theorien der Nukleonen-Synthese in den Sternen und für den Ursprung der Meteorite.

[73] A. R. Katritzky u. R. A. Y. Jones, Chem. and Ind. 1961, 722.