

131. Zur Geochemie VII¹⁾

Aufarbeitungsanlage für Tritium in natürlichem Wasser

von Ernst Schumacher

(14. IV. 1960)

1. Einleitung

11) Die *Geochemie des Tritiums* wird seit seiner Entdeckung (1950) in atmosphärischem Wasserstoff und in Wasser²⁾³⁾ im Hinblick auf die folgenden Problemstellungen⁴⁾ untersucht: Produktions-Mechanismen und -Rate; Konzentration in Oberflächenwasser (Korrelation mit meteorologischen Faktoren), in Grundwasserströmen (Hydrologie), in heissen Quellen (vulkanisches-vadoses Wasser), in verschiedenen Meeren und Meerestiefen (vertikale und horizontale Strömungen), in Gletschern (Akkumulation, Ablation, Alter), in Agrikultur-Produkten wie Wein, Citrusfrüchten (u. a. Kontrolle der Wasserherkunft).

Man findet in Binnenwasser etwa 5 T-Atome auf 10¹⁸ H-Atome, in Oberflächen-
Meerwasser ca. 0,5 T/10¹⁸ H⁵⁾. Das gesamte stationäre, natürliche Tritiuminventar der Erde beträgt ca. 30 kg T⁶⁾. Seine Herkunft ist noch nicht völlig geklärt; der grösste Teil stammt jedoch aus Reaktionen der primären und weniger der sekundären Partikeln der kosmischen Strahlung in der Stratosphäre, vor allem⁷⁾

¹⁴N, ¹⁶O, ⁴⁰Ar + energiereiches Primärteilchen

→ Kernverdampfung: leichte Kerne, H, D, T, ³He, ⁴He u.s.w.

weitere	{	¹⁴ N (p, t) ¹² N	Sekundär-	{	¹⁴ N (n, t) ¹² C
Primär- reaktionen		¹⁶ O (p, t) ¹⁴ O			reaktionen

Seit 1954 sind durch die thermonuklearen Bombentests grosse künstliche T-Mengen produziert und über die nördliche Hemisphäre verteilt worden, z. B. allein durch die «Operation Castle» (1. März 1954) ca. 25 kg Tritium⁶⁾.

¹⁾ I. Age of Meteorites by the ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr-method. Conf. on Nucl. Processes in Geol. Settings NAS-NRC 400, p. 90–97 (1956); II. Isolierung von K, Rb, Sr, Ba und Seltenen Erden aus Steinmeteoriten, *Helv.* 39, 531 (1956); III. Quantitative Bestimmung von Rb und Sr in Steinmeteoriten mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsmethode, *Helv.* 39, 538 (1956), *Chimia* 10, 95 (1956); IV. Altersbestimmung von Steinmeteoriten mit der Rb/Sr-Methode, *Z. f. Naturforsch.* 11a, 206 (1956); V. Ein unterer Grenzwert für das Alter des Universums, *Experientia* 13, 104 (1957); VI. Altersbestimmung an Steinmeteoriten, *Schweiz. Mineralogisch-Petrographische Mitt.* 37, 569 (1957).

²⁾ V. FALTINGS & P. HARTECK, *Z. Naturforsch.* 5a, 438 (1950); *Nature* 166, 1109 (1950).

³⁾ A. v. GROSSE, W. H. JOHNSTON, R. L. WOLFGANG & W. F. LIBBY, *Science* 113, 1 (1951).

⁴⁾ S. KAUFMAN & W. F. LIBBY, *Phys. Review* 93, 1337 (1954); H. v. BUTTLAR & W. F. LIBBY, *J. inorg. & nucl. Chemistry* 1, 75 (1955); F. BEGEMANN & W. F. LIBBY, *Geochim. cosmochim. Acta* 12, 277 (1957); F. BEGEMANN, *Z. Naturforsch.* 14a, 334 (1959); A. T. WILSON & G. J. FERGUSON, *Geochim. cosmochim. Acta* 18, 273 (1960).

⁵⁾ H. v. BUTTLAR & W. F. LIBBY, *J. inorg. nucl. Chemistry* 1, 75 (1955).

⁶⁾ F. BEGEMANN & W. F. LIBBY, *Geochim. cosmochim. Acta* 12, 277 (1957).

⁷⁾ A. T. WILSON & G. J. FERGUSON, *Geochim. cosmochim. Acta* 18, 273 (1960).

Die folgenden Eigenschaften sind für die interessanten Anwendungen der Tritiummessung in der Natur entscheidend:

1. Wegen des grossen relativen Massenunterschiedes von T/H sind bei meteorologischen oder chemischen Veränderungen des Wassers leicht messbare Isotopeneffekte festzustellen, die als Indiz derartiger Prozesse dienen können (bei Verdampfung z. B. 8% bei 20°C).

2. Die Halbwertszeit ${}^3\text{H}$ (β) ${}^3\text{He}$ beträgt 12,26a. Vorgänge, an denen Wasserstoff in irgendeiner chemischen Form beteiligt ist und die sich in einer damit kommensurablen Zeit abspielen, lassen sich anhand der T-Konzentration verfolgen: z. B. mittlere Ausschöpfungsdauer von Grundwasserreservoir, Wachstum von Firnakkumulationen, chemische Austauschvorgänge zwischen Wasser und Bodenbestandteilen oder zwischen Wasser und Wasserstoff (Atmosphäre) u. a. m.

3. Die Isotopenverdünnung durch Mischung T-reicher mit T-armen H-Verbindungen macht eine analytische Bestimmung von Mengenverhältnissen möglich, z. B. vulkanisches/vadose Wasser, Meerwasser/Süsswasser, Gärungs/ CH_4 -fossiles CH_4 u. a. m.

12) Die im folgenden beschriebene *T-Aufarbeitungsanlage* dient zunächst der Altersbestimmung von Firn und Eis im Zusammenhang mit der schweizerischen Beteiligung an der EGIG (Expédition Glaciologique Internationale au Grönland)⁸⁾. Es stellt sich dabei das Problem, die jährliche Firnakkumulation neben morphologischen Kriterien («Jahresringe») vor allem in grösserer Höhe der grönländischen Eiskappe durch eine T-Messung zu ermitteln. Dabei geht man von den experimentell wohlbegründeten Voraussetzungen aus, dass der mittlere natürliche T-Gehalt der Niederschläge (Schnee) an einem Ort des Inlandeises praktisch konstant ist⁹⁾, dass im Firn ein T-Austausch durch Diffusion nicht merklich ist¹⁰⁾, und dass Störungen von mindestens ein Jahr alten Firnschichten durch die meteorologischen Phänomene nicht mehr eintreten. Dann ergibt sich ein dem radioaktiven Zerfallsgesetz gehorchender Verlauf der T-Konzentration mit der Tiefe.

Die analytische Aufgabe der T-Bestimmung in derartigen Firnproben wird durch die Bedingung eingeschränkt, dass ein möglichst kleines Probenvolumen noch Messungen bis zu etwa 80 Jahren $\simeq 6 \text{ T}^{1/2}$ erlauben soll. Da 10^7 T-Atome ca. 1 dpm (Desintegrationen/min), 1 l rezent Wasser ca. 100 dpm und daher 1 l 73jähriges Wasser noch 1,5 dpm zeigen, ergibt sich die Notwendigkeit *low-level-Zählmethodik* und ein Anreicherungsverfahren für T aus Proben von Litergrösse zu verwenden.

Die Tritiumzählmethodik ist von Dr. H. OESCHGER und Prof. F. G. HOUTERMANS (Physikalisches Institut der Universität Bern) ausgearbeitet worden¹¹⁾. Die Empfindlichkeit und Anordnung der Zählrohre erlaubt es, mit Probenmengen von 100 mg Wasser in Form von Wasserstoff auszukommen, sofern in diesen der grösste Teil der ursprünglich in etwa 2 Liter Wasser vorhandenen T-Menge konzentriert enthalten ist.

13) Für die weitgehend *quantitative Konzentrierung* eines Isotops in ein kleines Volumen bei bekanntem Anreicherungsfaktor kommt nur ein Prozess in Frage, der

⁸⁾ A. RENAUD, Rev. internat. Horlogerie 8, August 1958; R. HAEFELI, Schweiz. Bauzeitung 77, 3 (1959).

⁹⁾ F. BEGEMANN, Z. Naturforsch. 14a, 334 (1959).

¹⁰⁾ W. KUHN & M. THÜRKAUF, Helv. 41, 938 (1958).

¹¹⁾ H. OESCHGER, Dissertation, Bern 1956.

einer RAYLEIGH-Destillation mit möglichst grossem Trennfaktor ähnlich ist. Es gilt dann für unser Trennproblem nach RAYLEIGH-Einengung bis zum Volumen v

$$\frac{N_T}{N_{T^0}} = \left(\frac{N_H}{N_{H^0}} \right)^{1/\beta} = \left[\frac{v(1-x_D)}{v^0(1-x_D^0)} \right]^{1/\beta} \quad (1)$$

und für die Tritiumkonzentration nach dieser Anreicherung:

$$\frac{x_T}{x_{T^0}} = \frac{v^0}{v} \left(\frac{N_H}{N_{H^0}} \right)^{1/\beta} = \left(\frac{v^0}{v} \right)^{(\beta-1)/\beta} \left(\frac{1-x_D}{1-x_D^0} \right)^{1/\beta} \quad (2)$$

N Molzahl

x Molenbruch: $x_H = 1 - x_D$; $x_T \ll x_H, x_D$

α, β Trennfaktoren H/D bzw. H/T

v Volumen des Wassers

Index 0 : Anfangswerte

Voraussetzungen:

- a) Molare Volumina $V_{H_2O} \cong V_{HDO} \cong V_{D_2O}$,
- b) $\alpha, \beta \neq f(x_H, x_D)$.

Falls $v^0/v \simeq 5000$, wie es das Messproblem nötig macht, muss demnach $\beta \simeq 12$ sein, wenn ein 50-proz. Tritiumverlust in Kauf genommen werden kann. Derartig hohe Trennfaktoren lassen sich erreichen durch die beiden H/D/T-Trennverfahren für Wasser:

Elektrolyse: Einzeltrennfaktor $\beta \simeq 12^{12)}$.

Destillation: Bei 56,4° C ist für Wasser $\beta \leq 1,06^{13)}$, so dass mit einer wirksamen Zahl von > 48 theoretischen Böden und einem der Kolonne angepassten Rücklaufverhältnis destilliert werden muss. Bei Überführung der Proben in Wasserstoffgas und Destillation bei etwa 21° K käme man mit einer viel kleineren Kolonne aus¹⁴⁾, doch sind die umständliche quantitative Konvertierung von jeweils 2 l Wasser in Wasserstoff und andere Belange nicht tragbar.

Andere Isotopentrennverfahren sind im Prinzip anwendbar, für diesen Zweck aber zu kompliziert.

Bisher wurde fast ausschliesslich Elektrolyse als Anreicherungsverfahren gewählt¹⁵⁾. Ihr Hauptvorteil besteht darin, dass schon die Einzeltrennstufe einen genügend grossen Trennfaktor $\beta \simeq 12$ besitzt, während bei der Destillation erst mit Hilfe einer Verstärkungskolonne dieser Wert erreicht werden kann. Aus diesem Grund ist es möglich, bei der Elektrolyse mit *hold-up* = Null zu arbeiten. Bei der Destillation muss die Kolonne stets zur Aufrechterhaltung des Totaltrennfaktors 12 (oder mehr) zwischen Blase und Kopf mit dem für die Betriebsbedingungen charakteristischen *hold-up* gefüllt sein. Dieser wird selbst bei Verwendung günstigster Kolonnen gegen Ende der Anreicherung von der Grösse des Endvolumens von ca. 0,3–0,4 ml sein. Die dadurch auftretenden Komplikationen bei der Ermittlung des Anreicherungs-faktors, ihre Behebung sowie die optimale Dimensionierung von Kolonnen für diese Anwendung und ihre Kombination mit Elektrolyse sollen später besprochen werden.

¹²⁾ M. L. EIDINOFF, J. Amer. chem. Soc. 69, 977 (1947).

¹³⁾ E. C. BERTSCHE, AEC DP-325, p. 38 (1958).

¹⁴⁾ K. CLUSIUS & K. STARKE, Z. Naturforschg. 4a, 549 (1949).

¹⁵⁾ S. KAUFMAN & W. F. LIBBY, Phys. Review 93, 1337 (1954).

Die Elektrolyse besitzt den Nachteil, dass der Elektrolyt jeweils durch Reduktion des Volumens auf 1/10 so stark konzentriert wird, dass man ihn entfernen muss, ein Umstand, der das Verfahren stark kompliziert und zu Fehlerquellen Anlass gibt. Ferner ist der Trennfaktor in weitgehend unkontrollierbarer Weise von den Elektrolysebedingungen abhängig, vor allem vom Zustand der Kathodenoberfläche in Wechselwirkung mit dem Elektrolyten variabler Konzentration und der Stromdichte.

Wir haben uns trotz dieser Nachteile für eine Elektrolyseanlage entschieden, weil beim Durchsatz grösserer Probenserien rascher gearbeitet werden kann und die Apparatur wesentlich billiger zu stehen kommt als Destillationseinheiten.

2. Elektrolyseanlage für die Verarbeitung von gleichzeitig 8 Proben

21) Deuterium und Tritium sind bei der Elektrolyse von Wasser bedeutend schwerer flüchtig als Protium, Tritium ist praktisch nichtflüchtig. Die Ursache dieser Isotopeneffekte ist noch nicht restlos geklärt¹⁶⁾. Deshalb ist auch keine theoretische Voraussage des Trennfaktors unter gegebenen Elektrolysebedingungen möglich. EIDINOFF¹²⁾ sowie KAUFMAN & W. F. LIBBY¹⁵⁾ haben es durch einige Messungen wahrscheinlich gemacht, dass unabhängig vom Absolutwert von α und β das Verhältnis β/α der H/T- und H/D-Trennfaktoren ungefähr den Wert 2 besitzt. Unter dieser Annahme existiert bei RAYLEIGH-Elektrolyse-Bedingungen stets eine eindeutige Korrelation zwischen Deuterium- und Tritium-Konzentration in der Lösung:

$$Q = \frac{x_T}{x_{T^0}} = \left(\frac{x_D}{x_{D^0}} \right)^{\alpha/\beta} \left(\frac{v^0}{v} \right)^{1-\alpha/\beta} \quad (3)$$

Durch Messung der Deuteriumanreicherung und des Anfangs- zu Endvolumen-Verhältnisses ist somit der Tritiumanreicherungsfaktor Q bekannt¹⁵⁾.

22. *Elektrolyseschema*: Die einzelnen Elektrolysestufen und Aufarbeitungsschritte sind durch das folgende Schema wiedergegeben:

Tabelle 1. *Aufarbeitungsschema für Tritium*

Elektrolyse- stufe	Strom Amp	Volumen ml		Dauer h	Neutrali- sation Destillation
		Anfang	Ende		
1	80	2000	200	67	1 2 3 4
2	12	200	20	45	
3	3	20	2	18	
4	1	2	0,4	5	
Messprobe 0,4 ml					

Die Dimensionen der Elektrolysestufen sind so gewählt, dass ein einzelner Mitarbeiter alle Operationen nebeneinander betreuen kann, wobei je 8 Proben pro Stufe gemeinsam aufgearbeitet werden.

¹⁶⁾ S. TOPLEY & H. EYRING, J. chem. Physics 2, 217 (1934); A. EUCKEN & K. BRATZLER, Z. physikal. Chem. A 174, 269 (1935).

23. Konstruktion der Elektrolysestufen:

231. Stufe 1:

Kathode: Das Elektrolysengefäß, gleichzeitig Kathode, besteht aus einem nahtlos gezogenen Eisenrohr $100 \times 450 \times 2,5$ mm¹⁷⁾, an das unten ein Boden etwas schräg aufgeschweisst ist, Fig. 1b. Am oberen Ende ist ein Winkel mit dem Querschnitt 15×5 mm zur Stromzuführung angeschweisst. Zur elektrischen Isolierung der 8 Zellen im Kühlwasser und als Korrosionsschutz ist aussen ein mehrfacher Anstrich einer PVC-Lackfarbe angebracht.

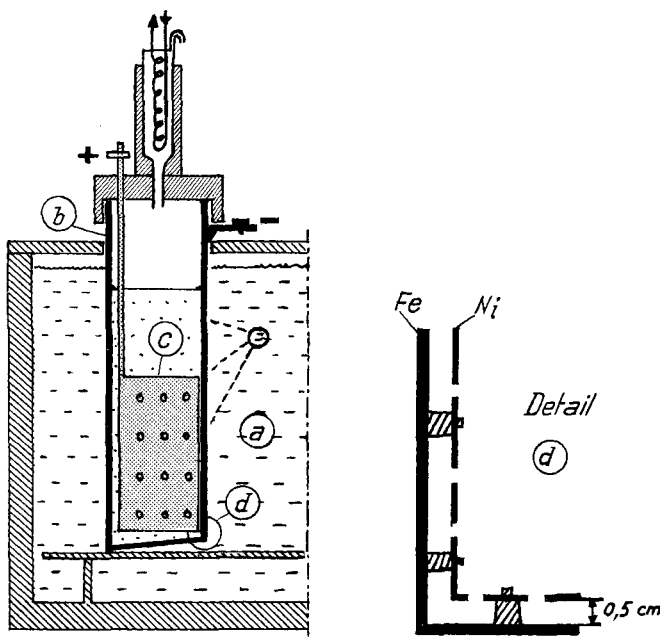


Fig. 1. Stufe 1 der Elektrolyse

a Kühltrög; **b** Kathode aus Eisen; **c** Anode aus gelochtem und unten sternförmig umgebogenen Rein-Nickelblech. Der aufgesetzte, nach aussen isolierte Kühler führt Äthylenglykol von $+2^\circ\text{C}$. Die Entnahmeöffnung (nicht gezeichnet) befindet sich über dem tiefsten Punkt des Kathodengefäßes. Das Detail **d** zeigt Abstand und Isolation aus PVC zwischen Anode und Kathode.

Anode: Die Rein-Nickel-Anode, Fig. 1c, wird aus einem mit Löchern versehenen Blech $190 \times 260 \times 1,5$ mm gebogen und an der Naht mit einem 12 mm \varnothing Rein-Nickelstab verschweisst (Argonarc). Durch unten umgebogene 8 Dreiecke entsteht ein perforierter Boden. Eine derartige Anodengeometrie bewirkt, dass die Leitfähigkeitszunahme durch Konzentrierung des Elektrolyten die Abnahme durch Verminderung des Elektrolytvolumenes im Laufe der Elektrolyse gerade ungefähr ausgleicht. Die Anode wird unten und seitlich mit einigen PVC-Stützen im Abstand von 5 mm von der Anode isoliert gehalten (Fig. 1d).

Deckel: Ein Holz- oder Kunststoffdeckel sitzt dicht auf der Kathode, trägt Anode und Kühler und enthält Entnahme- und Kontrollöffnungen.

Kühler: Das entwickelte Knallgas strömt in einem Glasaufsatz längs einem Kupferrohrspiralkühler, der von einer durch einen Eiskühler umgepumpten Antifreeze-Mischung auf $+2^\circ\text{C}$ gespiesen wird. Dadurch wird das abziehende Gas teilweise von Wasserdampf befreit, der kondensiert und in die Zelle rückfließt. Hiermit kann der Wasserdampfverlust konstant auf 1% des elektrolysierten Volumens gesenkt werden. Aussen befindet sich eine Styropor-Isolation, die im Winter das Gefrieren des kondensierten Wassers verhindert.

¹⁷⁾ Vgl. W. G. BROWN & A. F. DAGGETT, J. chem. Physics 3, 216 (1935).

Elektrolysetrog, Fig. 1a: Die 8 Zellen der Stufe 1 werden in einem Trog von aussen mit Brunnenwasser gekühlt, z. T. noch verstärkt durch eine Brause. Dieser Trog steht in freier Luft nur unter einem Dach, so dass Zugluft zur Entfernung des Knallgases (ca. 5 l/min) wirkt. Verschiedene Temperaturfühler mit Relais bieten Sicherheit gegenüber genügendem Kühlwasserfluss und Gefriergefahr des Troges.

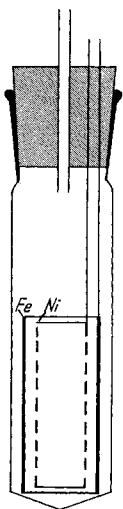


Fig. 2. Zelle für Stufe 2 der Elektrolyse. Ein aufgesetzter Kühler sowie das Aussenkühlbad sind nicht gezeichnet. Der Abstand der Elektroden beträgt 4 mm.

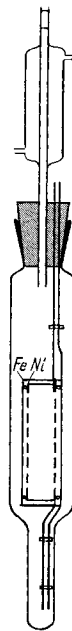


Fig. 3. Zelle für Stufe 3 der Elektrolyse. Der Elektrodenabstand beträgt 3 mm.

Gleichrichter: Die in Serie geschalteten 8 Zellen werden durch einen Dreiphasen-Netzgleichrichter (Trafo: MOSER-GLASER & Co., Muttens, K3U2,5, Gleichrichter: AEG DB 30/36-90) gespeissen, der 90 A/36 V liefert und mit den nötigen Messgeräten und Schaltschützen ausgerüstet ist. Die Spannung kann von 24–34 V durch primäre Anzapfungen eingestellt werden. Bei normalem Betrieb beträgt die Klemmenspannung pro Zelle 3,2–3,3 Volt, wovon etwa die Hälfte Ohm'scher Spannungsabfall, die andere Elektrolysespannung darstellt (0,4 V irreversibel).

Elektrolyt: Als Schutz gegen Explosion durch zu weitgehendes Einelektrolysieren (Abreissen des Elektrolyten zwischen Anode und Kathode \rightarrow Lichtbogen!) dient eine Niveaueinrichtung, die automatisch die Elektrolyse stoppt, wenn ein bestimmter Pegelstand in den Zellen unterschritten wird. Ausserdem wird mit einer Schaltuhr die ungefähre Elektrolysezeit eingestellt.

232. *Stufe 2*: Der Aufbau entspricht demjenigen der Stufe 1, Fig. 2: Kathode (Fe); Anode (Ni); Gefäss; Trog; Kühlaufsatz; Gleichrichter Philips Nr. 1377/15.

233. *Stufe 3*: Siehe Fig. 3; Buchstaben haben die gleiche Bedeutung wie bei Fig. 2.

234. *Stufe 4*: Ist ähnlich gebaut wie Stufe 3.

24. *Aufarbeitung der Elektrolyseflüssigkeiten*. Vor Beginn der 1. Stufe der Elektrolyse wird die gesamte Probe destilliert. Dabei wird sorgfältig darauf geachtet, dass dieser Prozess vollständig abläuft, d. h. dass alles Wasser, das in den Destillierkolben gelangt, vollständig in die Vorlage überführt wird (vgl. S. 1030). Dann wird mit 1% $\{\text{Na}_2\text{O}_2\}$ versetzt, wodurch eine 0,256 M

{NaOH} entsteht. Nach der 1. Stufe werden die verbleibenden ca. 200 ml einer 2,56 M {NaOH} aus der tiefsten Stelle des Topfes möglichst vollständig herausgesaugt. Nach Zusatz von Phenolphthalein wird unter Kühlung mit CO_2 -Gas neutralisiert bis der Indikator wieder farblos wird, worauf {NaHCO₃} vorliegt. Daraufhin wird vollständig abdestilliert und am Schluss der Destillierkolben (Pyrex) auf 250° C geheizt, zur thermischen Zersetzung des {NaHCO₃}. Auf diese Weise bleibt nur wasserfreie Soda zurück, und eine quantitative Gewinnung des Elektrolytwassers ist möglich.

Nach der 2. Stufe wird ebenso verfahren. Nach der 3. Stufe und zur Herstellung der endgültigen Messprobe wird in der Vakuumapparatur nach Fig. 4 destilliert, weil bei Volumina von weniger als 2 ml die Verluste in gewöhnlichen Destillierapparaten zu gross werden.

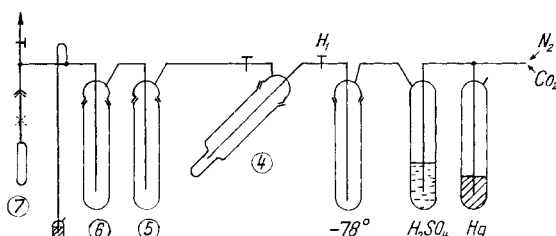


Fig. 4. Vakuumapparatur zur Destillation der angereicherten Wasserproben.
Beschreibung im Text.

Die Probe im Elektrolysierröhrchen (4) mit 12/10-Schliff wird durch einen bei -78°C (CO_2 /Isopropanol) getrockneten CO_2 -Strom neutralisiert, wobei Kühlfallen (5) und (6) ebenfalls auf -78°C gehalten werden. Das überschüssige CO_2 entweicht durch das Hg-Manometer. Nach Neutralisation wird das CO_2 durch N_2 verdrängt; hierauf wird im N_2 -Strom die Hauptmenge des Wassers nach (5) destilliert und schliesslich das zurückbleibende {NaHCO₃} zersetzt. Nach Schliessen des Hahns H_1 evakuiert man und treibt alle Wasserspuren aus (4) nach (5). Meist ist die Flüssigkeit in (5) noch verunreinigt mit etwas Soda, die als feiner Staub aus (4) hinübergetragen wird. Dies ist kein Nachteil bei Destillation 3 (Tab. 1), so dass das destillierte Volumen ohne weiteres wieder mit {Na₂O₂} versehen und der Elektrolyse 4 unterworfen werden kann.

Für das endgültige Probenvolumen wird das Wasser in (5) auf Zimmertemperatur gebracht und im Vakuum in die Eis-Kochsalzgeköhlte Vorlage (6) destilliert. In dieser erfolgt dann die genaue Wägung des Endvolumens, Entnahme für die Deuteriummessung und schliesslich das Überdestillieren in das Probegefäss (7) für die Tritiummessung.

Es ist wichtig, bei diesen Operationen verlustfrei zu arbeiten, da die Isotopeneffekte bei nichtquantitativer Destillation grosse Fehler ergeben (vgl. S. 1030).

3. Deuteriumbestimmung nach Anreicherung

31. Fig. 5 zeigt die Korrelation zwischen Deuterium- und Tritumanreicherung mit dem Volumenverhältnis zwischen Anfang und Ende der Elektrolyse nach Gleichung (3). Hierbei ist $\alpha = 6$, $\beta = 12$ sowie $x_D^0 = 0,000142$ angenommen.

Bei den eingestellten v^0/v -Werten erhält man somit D-Konzentrationen etwa zwischen 10 und 20%. Für die Messung darf nur eine Menge von etwa 50 mg Wasser verbraucht werden. Zur massenspektrometrischen D-Messung ist ca. 1 mg Wasser nötig; doch ist bei den erwarteten variablen D-Konzentrationen wegen der schwer vermeidbaren Diskrimination und vor allem wegen Gedächtnis-Effekten nicht mit genauen Ergebnissen zu rechnen¹⁸⁾. Wir haben deshalb die Methode des fallenden Tropfens gewählt¹⁹⁾. Sie sei für die hier vorliegende Anwendung im folgenden beschrieben.

¹⁸⁾ G. NIEF & R. BOTTER, Advances in Mass spectrometry (J. D. WALDRON, ed.), London 1959, p. 515.

¹⁹⁾ J. KIRSHENBAUM, H. C. UREY & G. M. MURPHY N.N.E.S. III-4 A, p. 14 ff (1951); D. W. WILSON, A. O. C. NIER, S. P. REIMANN: Preparation and Measurement of Isotopic Tracers (1947), p. 51.

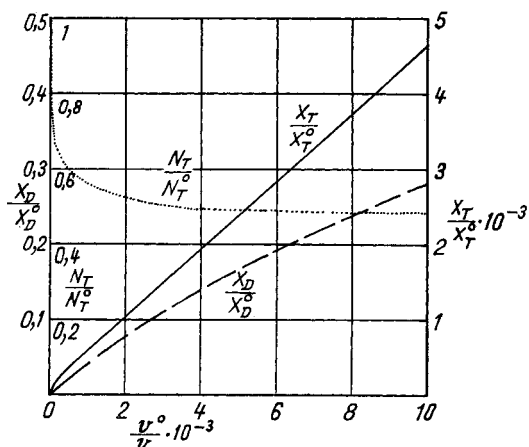


Fig. 5. Korrelation zwischen D- und T-Anreicherung mit dem Volumenverhältnis v°/v zwischen Anfang und Ende der Elektrolyse
 $\beta = 12$; $\alpha = 6$; $x_D^\circ = 0,000142$.

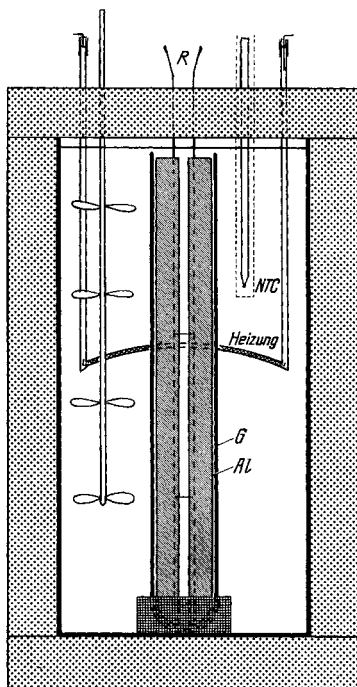


Fig. 6a. Thermostat für die D-Messung.
 R Fallrohr; NTC-Thermistor zur Temperatursteuerung; G Glasrohr, durch das der Al-Zylinder und das Fallrohr von der Thermostatenflüssigkeit etwas isoliert werden.

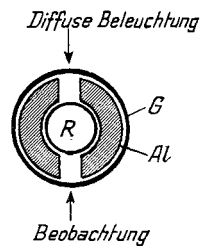


Fig. 6b. Querschnitt durch Fallrohr R und inneren Zylinder des Thermostaten.
 Durch die Sichtschlitze wird die Beobachtungsstrecke des Fallrohrs mit diffusem Licht klar beleuchtet. Der Al-Zylinder gleicht vertikale Temperaturschwankungen aus.

32. *Thermostat, Fallrohr und Pipette*: Es wird in einem Konzentrationsbereich von 1–3 Mol-% D gemessen und als Flüssigkeit im Fallrohr o-Fluortoluol eingesetzt²⁰). Dadurch ergibt sich eine Thermostaten temperatur von ca. 27° C, die auf $\pm 0,001^\circ$ konstant gehalten werden soll.

Thermostat: Fig. 6a zeigt den Aufbau des Thermostaten. Ein PVC-Gefäß 150 × 200 × 500 mm (ca. 15 l Inhalt) besitzt zwei aufgewärmte Sichtstreifen aus unpigmentiertem PVC. Es wird allseitig durch eine 5 cm dicke Styroporschicht isoliert und ist nivellierbar aufgestellt. Ein abgeschirmter NTC-Temperaturfühler dient als Reguliersonde, ein BECKMANN-Thermometer als Meßsonde und eine 20-W-Heizung mit grosser Oberfläche als fast trägheitsfreie Wärmequelle. Ein Rührmotor (ZÜRRER) bewegt das destillierte Thermostatenwasser. Das Schaltschema Fig. 7 stellt das Verstärker-Relais-System dar²¹).

Mit Hilfe des Potentiometers P lässt sich die thermostatierte Temperatur innerhalb weiter Grenzen variieren. Bei eingespieltem Thermostat betragen die Schaltzeiten bei einer Zimmertemperatur von ca. 22° C etwa 30''.

Fallrohr: Siehe Fig. 6a und 6b: Das Fallrohr R von ca. 500 mm Länge steckt in einem Al-Block mit Sichtstreifen und dieser in einem mit Wasser gefüllten Glasrohr. Letzteres wird im Zentrum des Thermostaten durch den Deckel und einen Bleiring am Boden festgehalten. Das Fallrohr wird durch eine Klammer oben genau in der Lotrechten justiert. Die Ringmarken zur Messung der Fallzeit sind 150 mm auseinander, die erste Marke 220 mm unterhalb des o-Fluortoluol-Niveaus. Zwei Einzelheiten des Aufbaus sind zu beachten:

1. Der Einbau des Rohres in den Al-Block dient zu raschem Ausgleich vertikaler Temperaturgradienten; die Abtrennung des Fallrohres vom übrigen Thermostatenwasser durch das Glasrohr G ergibt eine Dämpfung periodischer kleiner Temperaturschwankungen um besser als den Faktor 10 für Periodenlängen ≤ 20 min (ungefähre Messzeit). Dadurch erhält man im Fallrohr kurzzeitige Temperaturkonstanz von etwa $\pm 0,0001^\circ\text{C}$.

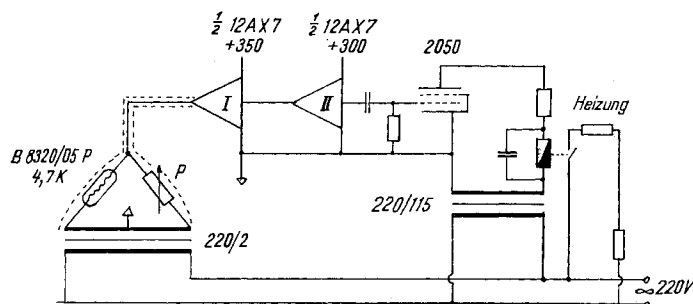


Fig. 7. Ein-Aus-Thermostatensteuerung

Die Meßsonde B 8320/05 P/4,7 K ist in eine Wechselspannungsbrücke eingebaut. Das Fehlerpotential wird in I und II verstärkt und bringt das Thyatron 2050 und das Heiz-Relais zum Ansprechen. Mit Potentiometer P lässt sich die Thermostaten-Temperatur in weiten Grenzen einstellen.

2. Die obersten 2 cm des Fallrohres sind direkt dem Thermostatenwasser ausgesetzt, da in diesem Teil die eingetauchte Pipette mit der Messprobe jeweils auf Thermostaten temperatur gebracht werden muss. Eine Rechnung unter Berücksichtigung aller Wärmeleitungseffekte zeigt, dass bei einem Probetröpfchen von 5–8 mm³ unter üblichen Bedingungen innerhalb von 2 min 99,9% des Kügelchens die Thermostaten temperatur auf 0,001° genau angenommen haben. Es wird jeweils 3 min gewartet, bevor das erste Tröpfchen fallen gelassen wird.

Pipette: Die einfache Pipette Fig. 8 genügt vollauf, die Präzision von $\pm 0,5\%$ (95%) in der D-Messung zu erhalten. Somit ist die Reproduktion der Probetröpfchengrösse von ca. 7,5 mm³ genügend. Mit Hilfe von Ringmarken am Kapillarrohr (0,4 mm i. D.) wird das Probenvolumen durch eine Längenmessung (6,00 cm) eingestellt. Die Loslösung des Tröpfchens erfolgt in üblicher

²⁰) A. S. KESTON, D. RITTENBERG & R. SCHOENHEIMER, J. biol. Chemistry 122, 227 (1937).

²¹) Vgl. CH. PROCTOR, Anal. Chemistry 28, 2030 (1956); PHILIPS NTC-Resistors (1957), p. 18.

Weise durch Herausbewegen der Pipette mit Hilfe einer Zahnstange über das o-Fluortoluol-Niveau. Bei Verwendung einer Teflonspitze ergibt sich leider eine grössere Varianz der Ergebnisse, jedoch der Vorteil, dass die Tröpfchengrösse durch die Dimensionen der Spitze und die Grenzflächen-spannungen automatisch eingestellt wird.

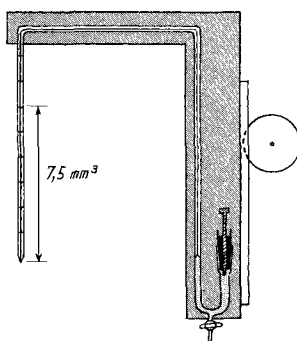


Fig. 8. Pipette zur genauen Dosierung der Wassertröpfchen
Sie ist an einer schwenkbaren Zahnstange befestigt.

33. *D-Messung*: Das ursprüngliche D-Konzentrat wird durch genaues Wägen mit gewöhnlichem Wasser in den Konzentrationsbereich von 1–3% gebracht. Aus der D-Messung dieser verdünnten Probe erhält man die ursprüngliche D-Konzentration im wesentlichen durch Multiplikation mit $(1 + w/p)$. Bei ein- bis mehrmaligem Verdünnen folgt dieser Faktor aus der Beziehung

$$\frac{w}{p} + 1 = \prod_1^n \left[\left(\frac{w}{p} \right)_i + 1 \right] \quad (4)$$

w_i g Wasser bei der i -ten Verdünnung

p_i g Probe aus der Verdünnung i -1

Für jede D-Probe wird die Fallzeit unter gleichen Bedingungen fünfmal gemessen und dasselbe mit je einer tiefer und höher konzentrierten Eichprobe wiederholt.

Eichung der Fallzeit: Für die Herstellung der Eichreihe wurde uns von Herrn Dr. P. BAERTSCH, REAKTOR AG., ein Deuteriumstandard von $99,985\% \pm 0,005\%$ D ($^{18}\text{O} + 0,20\%$; $^{17}\text{O} + 0,015\%$) zur Verfügung gestellt. Mit diesem konnte unter Berücksichtigung aller Kautelen durch Verdünnen die in Tab. 2 angegebene Eichprobenreihe hergestellt werden. Die Messwerte aus jeweils fünf Einzelwerten (in Klammern die Anzahl der für die Fehlerbestimmung berücksichtigten Fünfer-Gruppen) zeigen die Präzision:

Tabelle 2. Eichprobenreihe

Eichprobe	% D	t [s] (15 cm)	$1/t$ [s ⁻¹]	Δ % D
S ₁	1,0050	$104,64 \pm 0,37$ (1)	$0,0095566 \pm 0,000034$	0,4903
S ₂	1,4953	$55,92 \pm 0,18$ (2)	$0,01788_3 \pm 0,000058$	0,4781
S ₃	1,9734	$39,52 \pm 0,16$ (3)	$0,02530_4 \pm 0,00010$	0,5409
S ₄	2,5143	$30,52 \pm 0,15$ (2)	$0,03276_8 \pm 0,00016$	

Der angegebene Fehler gilt für $P = 95\%$ und liegt zwischen $\pm 0,3$ – $0,5\%$.

Korrelation Fallzeit-D-Konzentration. Nach der Auswertung von KESTEN¹⁹⁾ wird die Beziehung

$$x_1 - x_2 = K_{12} \left[\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right] \quad (5a)$$

verwendet, die unmittelbar durch Anwendung des STOKES'schen Gesetzes auf den Fall eines kugelförmigen Tröpfchens in einem weniger dichten Medium erhalten wird. Da die Annahmen des STOKES'schen Gesetzes jedoch nicht genau erfüllt sind, ist K von der Fallzeitdifferenz abhängig. Diese Konstante wird zunächst aus zwei Eichmessungen ermittelt. Der Wert der Probe wird dann interpoliert. (5a) ergibt dabei aber nicht das gleiche Resultat für die S_1/P und P/S_2 (P = Probe, S = Standard) Interpolation. Eine bessere Interpolationsformel, (die die Abweichungen vom STOKES'schen Gesetz berücksichtigt), gibt (5b)

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 &= a \left\{ \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) + b \left(\left(\frac{1}{t_1} \right)^2 - \left(\frac{1}{t_2} \right)^2 \right) \right\} \\ &= a \left[1 + b \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) \right] \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right) \end{aligned} \quad (5b)$$

Während a jeweils durch zwei Standard-Messungen ermittelt wird, erweist sich durch Ausgleichsrechnung einer grossen Zahl von Resultaten b als konstant: $b = 9,106$ für die spezifischen Bedingungen unseres Messverfahrens (Temperatur, Tröpfchengrösse, Fallhöhe, Rohrdimension).

$$\frac{x_p - x_{s_1}}{x_{s_2} - x_{s_1}} = \frac{\left[1 + b \left(\frac{1}{t_p} + \frac{1}{t_{s_1}} \right) \right] \left(\frac{1}{t_p} - \frac{1}{t_{s_1}} \right)}{\left[1 + b \left(\frac{1}{t_{s_2}} + \frac{1}{t_{s_1}} \right) \right] \left(\frac{1}{t_{s_2}} - \frac{1}{t_{s_1}} \right)} \quad (6)$$

Die maximal $\pm 0,25\%$ D betragenden Unterschiede gegenüber einem Standard, die direkt aus den drei Fallzeiten erhalten werden, können auf $\pm (0,25 \pm 0,005) \% D$ bestimmt werden. Das Resultat der D-Messung ist somit besser als auf $\pm 2^0_{00}$ ($P = 95\%$) präzise, z. B. $2,250 \pm 0,005\%$ D. Daraus erhält man die D-Konzentration der Probe aus (7a).

$$x_p = x_D \left(\frac{w}{p} + 1 \right) \frac{M_p}{M_D} \quad (7a)$$

Dies gilt näherungsweise unter der Bedingung $x_D^\circ \ll x_D$. Der exakte Ausdruck lautet

$$x_p = \left(\frac{w}{p} + 1 \right) x_D \frac{M_p}{M_D} - \frac{w}{p} x_D^\circ \frac{M_p}{M^\circ} \equiv M_p A \quad (7b)$$

und somit

$$x_p = \frac{k A}{1 - g A} \quad (7c)$$

x_D	Mol% D der gemessenen
x_p, x_D°	der unverdünnten Probe bzw. des zur Verdünnung verwendeten Wassers
M_D	mittleres Molekulargewicht der verdünnten,
M_p, M°	der unverdünnten Probe bzw. des Wassers
$M =$	$18,01571 + 2,01265 x = k + gx$

Da $\frac{w}{p} x_D^\circ \ll \left(\frac{w}{p} + 1 \right) x_D$ und für die Ermittlung von $\frac{M_p}{M_D} x_p \simeq \left(\frac{w}{p} + 1 \right) x_D$ gesetzt werden darf, erhält man x_p um ca. 1^0_{00} zu gross mit der näherungsweisen Formel (7a). Die Präzision von x_p beträgt unter Berücksichtigung aller eingehenden Messdaten $\pm 0,4\%$ ($P = 95\%$).

4. Reproduktion von T-Messungen in Zürcher Leitungswasser

41) Am 9. Januar 1959 wurde ein grosses Reservoir von Leitungswasser angelegt, das als T-Standard unserer Messreihen verwendet wird. Bei jeder Serie von 8 Proben wird eine Standardwasserprobe als Kontrolle mitaufgearbeitet. Tabelle 3 enthält die Daten der Anreicherung, Tabelle 4 diejenigen der T-Messung und deren Auswertung.

Tabelle 3: Kolonne 6: Das Destillat nach der 4. Elektrolysestufe wird gewogen und das Volumen für $25^\circ C$ mit Hilfe der für die gemessene D-Konzentration berechneten Dichte ermittelt. Kolonne 9: Für x_D° wird $0,0142\%$ D gesetzt⁵⁾¹⁸⁾²²⁾. Kolonne 10: Annahme $\alpha/\beta = 0,500$.

²²⁾ K. RANKAMA, Isotope Geology, p. 151.

Tabelle 4: Kolonne 1: Dies sind die von Herrn Dr. H. OESCHGER, Bern, gemessenen Impulse/Min·Gramm-Konzentrat.

Kolonne 2: Mit Hilfe von Eich-T-Messungen wird die Zählwahrscheinlichkeit zu 40,0% ermittelt (Dr. H. OESCHGER).

Kolonne 3: Werte der Kolonne 2 dividiert durch diejenigen der Kolonne 10, Tab. 3.

Kolonne 4: Werte der Kolonne 3 dividiert durch 7,023.

42) *Auswertung:* Kolonne 4, Tab. 3, ergibt aus 10 Messwerten den Mittelwert

$$46,5 \pm 4,0 \text{ T-Atome}/10^{10} \text{ H-Atome} \quad (P = 95\%)$$

d. h. eine HTO-Konzentration von $(5,00 \pm 0,43) \cdot 10^{-15} \text{ Mol/l}$.

Der *Absolutwert* stimmt überein mit Messungen an anderen Orten⁶⁾. Im Zusammenhang mit der T-Konzentrierung ist die Tatsache bedeutungsvoll, dass das ungefähr zur gleichen Zeit aufgearbeitete destillierte Wasser des Instituts (Nr. 49, 56) eine signifikant tiefere T-Konzentration aufweist (27,2 gegenüber 46,5). Dieser Unterschied rührt daher, dass die Destillieranlage während dem kontinuierlichen Betrieb zwischen Blase und Kühler der Apparatur etwa einen Trennfaktor von 1,7 aufrechterhält. Dieser grosse Isotopeneffekt zeigt eindrucklich, wie sorgfältig alle Destillationsoperationen während der Aufarbeitung quantitativ durchgeführt werden müssen, damit keine derartigen Fehler auftreten.

Tabelle 3. Messdaten für die T-Aufarbeitung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	v° ml	v ₁ ml	v ₂ ml	v ₃ ml	v ₄ ml	$10^{-3} \frac{v^\circ}{v_4}$	x _D %	$10^{-3} \frac{x_D}{x_D^\circ}$	$10^{-3} \frac{x_T}{x_T^\circ}$
39	2000	150	17	1,8	0,3239	6,174	18,17	1,279	2,810
40	2000	150	16	0,9	0,4912	4,071	12,54	0,8828	1,896
41	2000	126	14	1,7	0,4616	4,332	11,60	0,8166	1,881
42	2000	158	24	2,2	0,4384	4,562	17,10	1,204	2,344
43	2000	162	23	1,5	0,4111	4,864	14,64	1,031	2,239
44	2000	156	25	1,9	0,2672	7,485	16,76	1,180	2,972
45	2000	138	20	1,9	0,4312	4,638	11,68	0,8223	1,953
46	2000	152	23	1,2	0,3897	5,132	16,35	1,151	2,430
54	2000	501	35	—	0,5218	3,832	8,833	0,6220	1,544
55	2000	310	14	1,7	0,3785	5,284	14,21	1,001	2,300
49	2000	165	40	2,1	0,4206	4,755	6,510	0,4584	1,476
56	2000	290	22	—	0,5212	3,837	10,24	0,7212	1,664

Wichtig ist die Präzision der Resultate im Hinblick auf die Anwendungen der Methode zur Altersbestimmung. Man erhält als Fehler für $P = 95\% \pm 8,6\%$ des Mittelwerts bzw. $\pm 27\%$ der Einzelmessung; für $P = 68\%$ (Standardfehler) $\pm 3,9\%$ bzw. $\pm 12\%$. Daraus folgt für die praktisch nur in Frage kommende Einzelmessung die Erwartung in bezug auf die Präzision der Altersbestimmung:

$$P = 95\% \begin{array}{l} + 5,5 \\ - 4,2 \end{array} \text{ a}; \quad P = 68\% \begin{array}{l} + 2,3 \\ - 2,0 \end{array} \text{ a}.$$

Diese Fehlerabschätzung steht in Übereinstimmung mit der Präzision der Resultate der LIBBY-Gruppe.

Tabelle 4. Messdaten der T-Messung und Auswertung

	1	2	3	4	5
Nr.	cpm/g	dpm/g	dpm/kg des Proben- wassers	T/H · 10 ¹⁸	Bezeichnung
39	330 ± 5	825	293,6	41,8	BW
40	219 ± 4	548	289,0	41,1	BW
41	293 ± 4	732	389,1	55,4	BW
42	361 ± 4	902	384,8	54,8	BW
43	303 ± 5	758	338,5	48,2	BW
44	340 ± 5	850	285,7	40,7	BW
45	242 ± 3	605	309,8	44,1	BW
46	337 ± 4	842	346,5	49,3	BW
54	177 ± 2	443	286,9	40,8	BW
55	314 ± 4	785	341,3	48,6	BW
49	108 ± 2	270	182,9	26,0	DW
56	133 ± 3	333	200,1	28,5	DW

zusammen-
hängende
Aufarbei-
tungsserie

Instituts-
Dest.
Wasser

43) Eine Diskussion der Fehlerquellen betrifft die folgenden Punkte:

1. Die hier besprochene Messreihe zur Prüfung der Reproduktion wurde unter Mitarbeit von drei Laboranten ausgeführt. Sie enthält natürlich alle Fehler bei der Aufarbeitung, die durch kleine Verluste bei Destillationen, bei der Entnahme aus den Elektrolysezellen oder durch nicht vollständiges Zersetzen des $\{\text{NaHCO}_3\}$ entstehen können. Die Rechnung mit (3) ergibt, dass konstante Verluste bei irgendeiner oder allen der insgesamt 15 Operationen (Elektrolyse, Destillation, Neutralisation) mit jeder Probe eine konstante Abnahme des totalen Anreicherungsfaktors liefern, die sich mit $< 5\%$ im Endresultat auswirkt. Bei exakt festgelegten Bedingungen jeder Operation sollten sich derartige, nicht völlig vermeidbare Fehler nicht in der Präzision bemerkbar machen.

2. Die Annahme der Konstanz von $\beta/\alpha = 2$ ist noch ungenügend gesichert.

Aus den Kolonnen 7 und 9 der Tab. 3 ist ersichtlich, dass α keine Konstante ist, da sonst ein monotoner (ganz bestimmter) Zusammenhang zwischen v°/v_4 und x_D/x_D° existieren müsste. Wenn $\beta/\alpha = \text{const} \neq 2$, wie angenommen, so hat das nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Präzision, während sich der Absolutwert natürlich

β/α	2,86	2,0	1,54
10^{18} T/H	$36,5 \pm 3,5$	$46,5 \pm 4,0$	$59,2 \pm 4,7$
Fehler P = 95%	$\pm 9,7\%$	$\pm 8,6\%$	$\pm 7,9\%$

stärker ändert. Wenn $\beta/\alpha = 2$ gesetzt wird, erhält man also in sich konsistente Ergebnisse, die ohne weiteres für Altersbestimmungen verwendet werden können, deren Absolutwert aber um maximal etwa $\pm 20\%$ (systematischer Fehler!) falsch sein kann.

Es ist unwahrscheinlich, dass β/α ähnlich grosse Schwankungen wie α aufweist. Jedoch ist auf Grund der gegenwärtigen Informationen die Konstanz nicht mit Sicherheit anzunehmen. Diese Frage lässt sich mit Hilfe von synthetischen T-Proben

entscheiden, die ungefähr dieselbe (geringe) T-Konzentration aufweisen wie natürliche Wasserproben.

Falls ein Zusammenhang von β/α mit der Elektrolytkonzentration existiert, so müsste eine genaue Einhaltung stets gleicher Elektrolysebedingungen die Präzision verbessern. Möglicherweise ist dieser Sachverhalt in der Messreihe (Kolonnen 2–6, Tab. 3) noch nicht genau genug erfüllt.

3. Die Fehlerquellen der T-Messung gehen in die Resultate der Kolonne 4, Tab. 4, voll ein. Während die Kolonne 1 nur die statistischen Fehler der Einzelmessung und des Nulleffektes enthält, wirken bei Kolonne 3 die Zählwahrscheinlichkeit und Fehlerquellen bei der Konvertierung des Wassers in Wasserstoff (Wägung, Reduktion mit Zinkmetall bei ca. 320° C) mit. Die Reproduktion der eigentlichen T-Messung in einigen Fällen führt aber stets zu Resultaten, die auf etwa $\pm 2\%$ übereinstimmen.

Der Hauptfehler muss also vom Anreicherungsverfahren herrühren. Dabei ist der Fehler des x_D/x_D° -Verhältnisses bestimmt kleiner als $\pm 1\%$, womit derjenige von v°/v_4 und eine mögliche kleine Variabilität von β/α für die relativ geringe Präzision des ganzen Verfahrens verantwortlich sind.

4. Es ist zu erwarten, dass die Standardisierung und strikte Einhaltung der Versuchsbedingungen zu einer merklichen Verbesserung der Präzision führen. In dieser Hinsicht sammeln wir Erfahrung bei den gegenwärtigen Aufarbeitungen.

Diese Arbeiten wurden unterstützt vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS aus den Krediten für das Internationale Geophysikalische Jahr (EGIG-Schweizerische Projekte) sowie von der FRITZ HOFFMANN-LA ROCHE-STIFTUNG ZUR FÖRDERUNG WISSENSCHAFTLICHER ARBEITSGEMEINSCHAFTEN IN DER SCHWEIZ. Beiden Stiftungen sei hier bestens gedankt. Für Mithilfe bei der Installation der Apparaturen und Durchführung der Anreicherungen möchte ich den Herren P. PEIKER, H. BÖNI und W. KAMBERGER herzlich danken. Herrn Dr. H. OESCHGER und seinen Helfern danke ich für die T-Messungen und die angenehme Zusammenarbeit. Die Firma H. HATT-HALLER hat uns leihweise eine Baracke für die erste Elektrolysestufe auf dem Dach des Institutsgebäudes überlassen, wofür ich ebenfalls bestens danke.

Zürich, Anorganisch-chemisches Institut der Universität

132. Benzimidazol-Derivate und verwandte Heterocyclen III¹⁾ Synthese von 1-Aminoalkyl-2-benzyl-nitro-benzimidazolen

von A. Hunger, J. Kebrle, A. Rossi und K. Hoffmann

(15. IV. 60)

In der II. Mitteilung dieser Reihe wurde über die Darstellung von 1-Aminoalkyl-2-benzyl-benzimidazolen berichtet, welche zum Teil ausgeprägte analgetische Wirkung zeigen. Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese und die pharmakologischen Eigenschaften ähnlicher Verbindungen, die in 4- bis 7-Stellung des Benzimidazolringes zusätzlich eine Nitro- oder eine Aminogruppe besitzen. Von den verschie-

¹⁾ 2. Mitt. dieser Reihe: A. HUNGER, J. KEBRLE, A. ROSSI & K. HOFFMANN, *Helv.* **43**, 800 (1960).