

Szilar-Chalmers-Effekt in Neutronen-bestrahlten Phosphatdüngern

Mit P^{32} markierte Phosphatdünger erlangen eine zunehmende Bedeutung in der landwirtschaftlichen Forschung. Zur Herstellung kann man eine direkte Bestrahlung der Dünger im Kernreaktor vornehmen. Neben der Bildung anderer radioaktiver Isotope wie z. B. Ca^{45} , S^{35} usw., deren störender Einfluß sich bei der Messung ausschalten läßt, hat diese Markierungsmethode den Nachteil, daß durch den Szilar-Chalmers-Effekt neben der Kernreaktion, die vom stabilen P^{31} zum radioaktiven P^{32} führt, eine chemische Reaktion abläuft, die dazu führt, daß der radioaktive Phosphor zum Teil nicht mehr als Phosphat-Ion vorliegt¹). Die Menge und Zusammensetzung dieser radiochemischen Verunreinigungen des Phosphors, die ein unterschiedliches chemisches Verhalten von markierten und unmarkierten Phosphor-Atomen hervorrufen, wurde von uns an einigen in Deutschland gebräuchlichen Phosphatdüngern untersucht.

Die Phosphorsäure der bestrahlten Dünger wurde mit Zitronensäure gelöst und — unter Zusatz verschiedener Phosphorsäuren als „Träger“ — die Orthophosphorsäure mit Ammoniummolybdat ausgefällt. Da Thomasphosphat einen hohen Anteil von Pyrophosphorsäure enthält, wurde diese durch schwache Hydrolyse in Orthophosphorsäure übergeführt und mit ausgefällt. Bei einer Ausfällung von über 98% des Gesamtphosphors blieben bis zur Hälfte der P^{32} -Aktivität im Filtrat (Tabelle 1).

Tabelle 1. Radiochemische Verunreinigungen des Phosphors

Marokko-Superphosphat	21 %	Rhenianaphosphat . .	56 %
Thomasphosphat	53 %	Rohphosphat	35 %

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der durch den Szilar-Chalmers-Effekt gebildeten radiochemischen Verunreinigungen wurde die Lösung vor der Fällung einer Oxydation bzw. einer Hydrolyse unterworfen. Es ergab sich, daß beim Thomasphosphat, Rhenianaphosphat und Rohphosphat die mit P^{32} markierten Verunreinigungen zur Hälfte aus reduzierten Phosphorsäuren (phosphorige und unterphosphorige Säure) und zur Hälfte aus kondensierten Phosphorsäuren²) bestanden. Der geringere Anteil der radiochemischen Verunreinigungen beim Superphosphat ist darauf zurückzuführen, daß nur kondensierte Phosphorsäuren vorhanden waren.

Im Filtrat der Ammonium-Molybdatfällung erhält man dementsprechend eine starke Erhöhung der spezifischen Aktivität des Phosphors; beim Thomasphosphat erhöhte sie sich z. B. bei einer 50%igen Ausbeute der vorhandenen Aktivität um das 150fache.

Eine eingehendere Beschreibung der durchgeführten Versuche erfolgt in einer Fachzeitschrift im Rahmen einer Veröffentlichung über die Markierung von Phosphatdüngern durch Bestrahlung im Kernreaktor.

Agrikulturchemisches und Bodenkundliches Institut der Universität, Göttingen

F. SCHEFFER und F. LUDWIG

Eingegangen am 25. Juni 1957

¹) LIBBY, W.: J. Amer. Chem. Soc. 62, 1930 (1940). — ²) THILO, E.: Angew. Chem. 67, 141 (1955).

Stabilities of Dipicolinic Acid Complexes with Bivalent Metals

Stabilities of dipicolinic acid (2:6-pyridinedicarboxylic acid) with bivalent metals such as Zn, Cd, Pb, Mg, Ca, Sr and Ba were determined by titration method at a temperature of 25° C and 0.1 ionic strength. Stability constants obtained, $\log k_1$ and $\log k_2$ are given Table 1, and they are compared with those of picolinic acid (2-pyridinecarboxylic acid)¹) and iminodiacetic acid²).

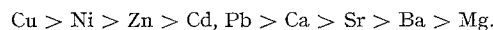
Table 1. Values of $\log k_1$ and $\log k_2$

Metal	Dipicolinic acid		Picolinic acid		Iminodiacetic acid	
	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_1$	$\log k_2$
Cu . .	10*	6.3*	8.6	7.4	10.4*	5.65
Ni . .	8*	6.1*	6.4	5.5	8.21*	6.35
Zn . .	7.0*	5.4	5.12	4.30	7.03	5.14
Pb . .	5.1	3.1	4.82	3.06	—	—
Cd . .	5.7	4.3	4.36	3.18	5.35	4.18
Mg . .	2.7	—	2.5	—	—	—
Ca . .	4.2	—	2.5	—	2.7*	—
Sr . .	3.9	—	2.4	—	—	—
Ba . .	3.4	—	2.4	—	—	—

Stabilities of dipicolinate complexes are larger than those of picolinate complexes and are comparable with those of iminodiacetate complexes. These larger values may indicate that dipicolinic acid acts as a tridentate chelating agent in forming 1:1 complexes with metals.

After completion of our work, a report by TICHANE and BENNETT on the stabilities of derivatives and analogues of ammoniadiacetic acid was published³). The values marked with * in Table 1 are those reported by them. Their values of $\log k_1$ for magnesium and calcium complexes agreed well with ours. They reported that the values for copper and nickel complexes were determined by the spectrophotometric method, although details were not described. We had tried to determine these values by the spectrophotometric method, but the absorption of nickel complex was too low and that of copper complex did not change with pH. Hence accurate values of these complexes were not obtained.

The stabilities of dipicolinic acid complexes decrease in the following order:



This is in agreement with the order reported by various authors for bivalent metals, except magnesium. The more detailed report will be published elsewhere.

Chemical Institute, Faculty of Science, Nagoya University
Chikusa, Nagoya, Japan

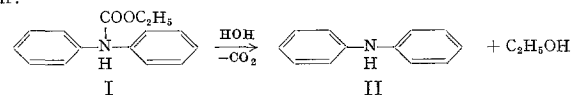
KEINOSUKE SUZUKI and KAZUO YAMASAKI

Eingegangen am 25. Juni 1957

¹) SUZUKI, K., M. YASUDA and K. YAMASAKI: J. Physic. Chem. 61, 299 (1957). — ²) CHABEREK, S., and A. E. MARTELL: J. Amer. Chem. Soc. 74, 5052 (1952). — ³) TICHANE, R. M., and W. E. BENNETT: J. Amer. Chem. Soc. 79, 1293 (1957).

Preparation of Diphenylurethane from Diphenylamine

In connection with our work it was necessary to convert diphenylurethane (I) into diphenylamine (II). We succeeded in carrying out the reaction by hydrolysis, then by decomposition of the starting material, according to the following equation:



Experimental. Diphenylurethane (24.2 g; 0.1 mol; found: N 5.89%) was dissolved in 96% ethanol (175 ml) at 70° C, and 5 N H_2SO_4 (120 ml) was added. The solution was then boiled in a flask provided with a reflux condenser for six hours. Before cooling down water (200 ml) was added to the solution, then it was allowed to stand overnight in a refrigerator. The crystallized material was filtered, washed with water until neutral to Congo. The wet crystals were dissolved in 96% ethanol (180 ml) at 60 to 65° C, and 5 N NaOH (120 ml) was added. The solution was boiled again for six hours, then water (300 ml) was added to the hot solution and allowed to stand overnight in a refrigerator. The separated crystals were filtered, washed with ice cooled water until neutral to phenolphthalein, and dried in vacuo at room temperature. Yield: 91 to 95%. M.p.: 50 to 51° C. (Found: N 8.15%; $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ = 169.22 requires: N 8.28%).

Thanks are due to Mrs. ÉVA FODOR VARGA (Institute of Organic Chemistry of the University, Szeged) for the microanalyses.

Institute of Applied Chemistry of the University, Szeged

TAMÁS SZÉLL*)

Eingegangen am 11. Juni 1957

*) Address: Szentháromság u 15, Szeged, Hungary.

Konjugation und Hyperkonjugation in Strukturen mit Amido- und Carboxyl-Gruppen

Der Bindungszustand einer Amidogruppe kann durch Resonanz zwischen den Strukturen I und II beschrieben werden. (Für COOH- und COO-Gruppen können ähnliche Formen angegeben werden)

