

Dimethylcarbat entsteht über eine *Diels-Alder*-Diensynthese ausgehend von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid. Die o-Chlorbenzyl-acetessigsäure-dialkylamide entstehen durch einfache Alkylierung von Acetessigsäure-dialkylamid mit o-Chlorbenzylchlorid.

Literatur

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, folgen hier noch einige Literaturangaben seit 1947 (ein vollständiges Literaturverzeichnis bis 1946 findet sich in *Dethier*²⁾).

„Tse-Tse-fly repellents“, S. M. Findly J. Hardwicke, A. J. Phelp., Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg. 40, 341–4 [1946], Biol. Abstr. 21, 1548 [1947]. Ein befriedigendes Repellent gegen die Tse-Tse-Fliege ist noch nicht gefunden.

„Insect Repellents“, M. Pijvan, Soap, Sanit. Chemicals 23, 124–7, 173, 75 [1947].

„Laboratory evaluation of repellents and toxicants as clothing treatments for personal protection from fleas (Flöhe) and ticks (Zecken)“, N. Smith u. Douglas Burnett, Amer. J. Trop. Med. 23, 599–607 [1948].

„Insect-repellents as cosmetics“, W. G. Allister, Soap. Parfum. Cosmet. 22, 848–50, 882 [1949]. Bekannte synthetische Produkte und ätherische Öle, Pyrethrumextrakte, Thymian, Geraniol, Sassafras, Campher, Citronellöl, Zubereitung in Cremes.

„Insect-repellent compositions“, Glen H. Morey (to Commercial Solvents Corp.), A. P. 2527322 [1950]. Dialkyl-hexahydrophthalate. 25proz. Lösung in Kerosin. 8 h Test beschrieben.

„Ketones“, Carl E. Johnson (to Standard Oil Co. of Indiana), A. P. 2458603 [1949], (aus Olefinen und Säureanhydriden).

„Unsaturated Ketones“, G. E. Lukas u. R. C. Swann (to Pure Oil Co.), A. P. 2457696 [1948] (aus Diolefinen und Säureanhydrid).

„Substituted aldehydes as insect repellents“, P. D. Bartlett u. A. Schneider (to the U.S.A. as presented by the Secy. of the Army) A. P. 2537022 [1951], 2-Äthyl-2 (β-Cyanoäthylbutyraldehyd) etc. fabrics impregnants.

„Field test with mosquito and sandfly repellents in Alaska“, K. H. Applewhite u. C. N. Smith, J. econ. Entomol. 43, 353–7 [1950], N,N-Diäthylbernsteinsäurehalbamid-n-propylester und Mandelsäurehexylester waren dort gut.

„Insect-repellents“, S. J. Gertler, A. P. 2469228 [1949], Mixts. of benzylether and ZnO. Eingeg. am 25. Juli 1951 [A 374]

Die radioaktive Verseuchung und ihre Gefahren beim Arbeiten mit Radio-Indikatoren

Von Dr. H. GÖTTE, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

In steigendem Maße bedient sich die Forschung der Radio-Indikatorenmethode. Eine Reihe von Veröffentlichungen zusammenfassender Art¹⁾ haben auf die großen Anwendungsmöglichkeiten in Chemie, Biologie und Medizin hingewiesen, ohne jedoch im einzelnen auf das laboratoriumsmäßige Arbeiten einzugehen. Diese Arbeit soll insbes. auf eine der Hauptschwierigkeiten beim Arbeiten mit radioaktiven Atomarten, die Verseuchung, hinweisen und zeigen, wie man ihr begegnet.

Die Verschleppung radioaktiver Atomarten

Das Arbeiten mit radioaktiven Substanzen birgt Schwierigkeiten und Gefahren in sich, die besondere Vorsichtsmaßregeln erfordern. Radioaktive Präparate unterscheiden sich, wenn sie in visuell erfassbaren Mengen vorhanden sind, durch nichts von inaktivem Material, da die Radioaktivität von keinem unserer Sinne wahrgenommen werden kann. Dazu kommt, daß häufig die reinen Radioelemente oder ihre Verbindungen in völlig unsichtbaren Mengen vorliegen und so ihre Anwesenheit übersehen werden kann.

Oberstes Gebot bei jeglicher Arbeit mit Radio-Isotopen ist daher Sauberkeit. Eine Sauberkeit, die höchstens mit der bakteriologischer Laboratorien zu vergleichen ist. Ebenso wie es eine Verseuchung in der Bakteriologie oder Medizin gibt, spricht man von der radioaktiven Verseuchung eines Laboratoriums oder von radioaktiver Infektion. Während aber Bakterien oder Bazillen durch Sterilisation zu töten sind, lassen sich die radioaktiven Atome nicht vernichten.

Die radioaktive Verseuchung bietet zunächst eine Gefahr für das arbeitende Versuchspersonal. Zum anderen gefährdet sie die Versuchsergebnisse. Dieser zweiten Seite der Verseuchungsgefahr ist noch schlechter zu begegnen als der ersten, weil die hierfür ausreichenden Mengen radioaktiver Substanzen erheblich kleiner sind, ja häufig bis an die Grenze des überhaupt Nachweisbaren reichen.

Alle chemischen Operationen, z. B. Destillieren, Ausfällen von Niederschlägen, Filtrieren von Flüssigkeiten, sowie Pulvern und Abfüllen fester Substanzen usw., können die Quelle einer Verseuchung sein, wenn nicht äußerst sorgfältig gearbeitet wird.

Schon beim Umgießen von Flüssigkeiten kann ein an der Außenwand des Gefäßes herablaufender Tropfen auf die Tischplatte geraten. Trocknet er dort oder auch an der äußeren Glaswand an, so gerät sehr leicht die in ihm gelöste aktive Substanz an die Hände des Versuchspersonals und wird weiter verschleppt. Es sollten daher Flüssigkeiten, die Isotope oder deren Verbindungen gelöst enthalten, nie ohne Hilfe eines Glasstabes umgegossen werden. Des weiteren können Spritzer von radioaktiven

Lösungen unvermutet in andere Gefäße gelangen. Gießt man z. B. eine Flüssigkeit aus einer Vorratsflasche in eine Aktivität enthaltende Lösung, um z. B. eine Fällungsreaktion vorzunehmen, so kann leicht ein Tropfen in die Vorratsflasche oder auf deren Rand spritzen. Damit ist das in der Vorratsflasche befindliche Reagenz verseucht. Jedesmal, wenn es erneut verwendet wird, trägt es seine Aktivität in die mit ihm ausgeführten Reaktionen. Man sollte es sich daher zur Regel machen, niemals aus Vorratsflaschen in radioaktive Lösungen zu gießen, sondern die benötigten Reagenzien in gesondert abgefüllten Mengen aus Bechergläsern oder Erlenmeyerkolben zuzutropfen. In diesen Gefäßen übrigbleibende Lösung ist zweckmäßig zu verwerfen.

Die beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen kurzer und mittlerer Halbwertszeit auftretenden Mengen und die sich daraus ergebenden Konzentrationen kommen in der gewöhnlichen Chemie oder Medizin nicht vor. Effekte wie Adsorption an Filterpapier, Glas- oder Metallwänden, Entstehung von Radio-Kolloiden und Verflüchtigung durch Sublimation oder im Dampfstrom, die in der Makrochemie häufig zu vernachlässigen sind, können bei so kleinen Quantitäten die Versuchsergebnisse ungeheuer beeinträchtigen, ja dazu führen, daß die Aktivität unerwartet völlig verloren geht oder an unerwünschten Stellen wieder auftritt.

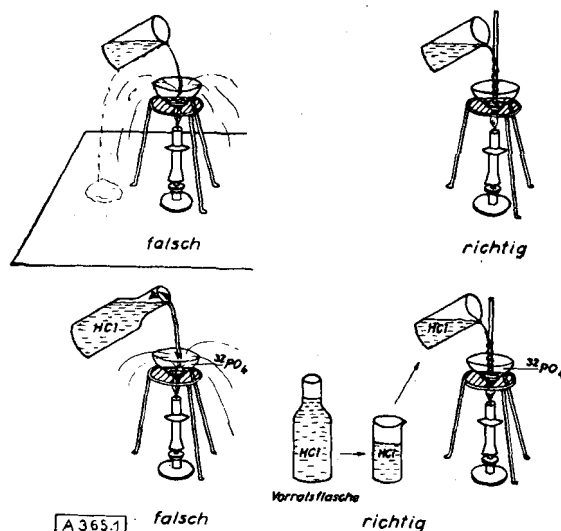


Bild 1. Zugabe einer Reagenzlösung zu einer aktiven Lösung

¹⁾ M. Schacht, „Verwendung von Radio-Elementen und stabilen Isotopen für Indikatormethode in der nichtbiologischen Chemie“, diese Ztschr. 61, 465 [1949]; R. Fleischmann, „Anwendung der radioaktiven und stabilen Isotope“, ebenda 61, 277 [1949]; F. Weygand, „Anwendung der stabilen und radioaktiven Isotope in der Biochemie“, ebenda 61, 285 [1949]; H. Götte, „Der radioaktive Kohlenstoff und seine Handhabung im Laboratorium“, ebenda 63, 89 [1951].

Jedes mit einer radioaktiven Substanz in Berührung kommende Gefäß oder Instrument hält Spuren der verarbeiteten Verbindung zurück. Dieser Erscheinung liegen mannigfaltige Ursachen zugrunde. Neben mechanischem Anhaften oder Benetzungsvorgängen sind es in erster Linie solche, die auf Adsorption oder chemische Bindung zurückzuführen sind. Beides hängt stark ab vom benutzten Gefäßmaterial, der verwendeten chemischen Verbindung und dem angewandten Lösungsmittel, sowie der vorliegenden Säurekonzentration. Molekeln und Ionen, die in saurer Lösung nicht oder nur wenig an der Gefäßwand niedergeschlagen werden, scheiden sich im alkalischen Medium dort ab. Sie werden aber durch Säuren wieder von der Wandung abgelöst. Ein Gefäß kann also die von ihm festgehaltene Aktivität bei einer nachfolgenden Reaktion wieder abgeben. Hier liegt eine der Hauptquellen für das unerwünschte Einschleppen von Aktivitäten innerhalb einer Versuchsreihe.

Wie groß die auftretenden Versuchsfehler sein können, soll folgende Überlegung zeigen. Von einer in Lösung befindlichen radioaktiven Substanz bleibe beispielsweise der hunderttausendste Teil an der Glaswandung eines Gefäßes adsorbiert, nachdem die Lösung ausgegossen und das Glas gespült wurde. Befand sich ein Milligramm in Lösung und beträgt die Aktivität ein Millicurie, so bedeutet das, daß 10^{-5} mg Substanz an der Glaswand haften, mit einer Aktivität von 22000 Zerfällen pro Minute. Wird nun dasselbe Glasgerät im Anschluß für eine andere Reaktion benutzt, bei der die zu verarbeitende Aktivität nur 10000 Zerfälle pro Minute beträgt — eine Aktivität, wie sie bei vielen Meßpräparaten vorkommt —, so kann das Versuchsergebnis um 200% falsch werden, wenn die an der Wand befindliche Aktivität sich mit der zu verarbeitenden mischt.

Aus diesem Grunde sollten die benötigten Bechergläser, Erlenmeyerkolben, Pipetten, Spritzen und dergleichen innerhalb einer Versuchsfolge nur je einmal gebraucht werden. Benutzte Geräte haben unmittelbar nach Gebrauch vom Versuchstisch zu verschwinden, damit sie nicht verwechselt werden können.

Ebenso ergibt sich die Forderung, einmal im Radio-Labor gebrauchte Geräte niemals ins Magazin zurückzustellen, damit keine Aktivitäten verschleppt werden können.

Wird in einem radiochemischen Labor gleichzeitig mit mehreren verschiedenen Isotopen gearbeitet, so dürfen die für die Verarbeitung der verschiedenen radioaktiven Atomarten benötigten Geräte nicht untereinander ausgetauscht werden. Sie müssen also in besonders gekennzeichneten Gruppen zusammengefaßt sein. Andernfalls besteht die Gefahr, daß Aktivitäten der einen Versuchsreihe in die der anderen geraten.

Nach jedem Versuch sind Geräte und Apparate sorgfältig zu reinigen. Der visuelle Eindruck verbürgt dabei nichts. Ausschlaggebend ist allein, daß keinerlei Radioaktivität mehr nachweisbar sein darf. Daher sollte in keinem Radio-Labor ein Zählrohr fehlen, mit dessen Hilfe auch das Innere von Bechergläsern, Abdampfschalen usw. auf Aktivität geprüft werden kann. Ein solches Geiger-Rohr muß so montiert sein, daß es frei steht und die zu prüfenden Geräte von allen Seiten herangehalten werden können. Es ist unnötig, eine solche Anordnung mit einem komplizierten und kostspieligen Impulszählgerät zu versehen, da es ja nur darauf ankommt, die An- oder Abwesenheit von Aktivitäten festzustellen. Es genügt daher, die Zählrohrimpulse über einen Verstärker zu leiten und in einem Lautsprecher oder Kopfhörer vernehmbar zu machen.

Mit einer solchen Anordnung sind während der Arbeit die Hände der am Versuch Beteiligten zu kontrollieren.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß Adsorption und chemische Bindung der Aktivität nicht nur in Bezug auf Verseuchung eine Rolle spielen, sondern daß durch derartige Vorgänge auch beträchtliche Verluste an radioaktiver Substanz eintreten können. So ist es z. B. möglich, daß in Geräten mit Metallteilen an diesen elektrochemisch edlere Ionen abgeschieden werden. Daran ist zu denken, wenn Ionen von Edelmetallen, wie Quecksilber, Silber, Gold oder auch Kupfer mit metallischen Bestandteilen von Spritzen in Berührung kommen.

Die geeigneten Reinigungsverfahren für radioaktiv infizierte Geräte hängen von der chemischen Eigenschaft der radioaktiven Substanz ab. Starke Alkalien oder Säuren sind je

nach den vorgegebenen Bedingungen am zweckmäßigsten. Seife ist ungeeignet, da von ihr zurückbleibende Spuren viele Stoffe adsorbieren.

In vielen Fällen ist eine Reinigung unmöglich. Sind radioaktive Lösungen auf Holz oder poröse Kacheln getropft, so sind die so infizierten Stücke mechanisch zu entfernen oder zu beseitigen, da man aus ihnen die Aktivität nie ganz entfernen kann. Das gilt natürlich nur dann, wenn es sich um langlebige Atomarten handelt. Bei kurzlebigen genügt es, die infizierten Gegenstände bis zum Zerfall der Aktivität nicht zu benutzen, d. h. sie zehn bis zwanzig Halbwertszeiten aus dem Radio-Labor zu entfernen. Als vorbeugende Maßnahme empfiehlt es sich, Kacheln mit nicht glasierter Oberfläche oder Holz gut zu wachsen, damit keine Flüssigkeit in die Poren eindringen kann.

Neben den bisher beschriebenen Verseuchungsursachen, die auf das Verschleppen von gelösten Aktivitäten zurückzuführen sind, besteht eine weitere Gruppe, die nicht weniger unangenehm ist. Das ist die Ausbreitung aktiver Substanzen über die gasförmige Phase beim Eindampfen von Lösungen radioaktiver Substanzen hohen Dampfdrucks, sowie insbes. beim Arbeiten mit natürlich radioaktiven Substanzen, unter deren Folgeprodukten sich eine der Emanationen befindet.

Arsen in Form von Arsenwasserstoff oder Arsentrioxyd, Quecksilber und seine flüchtigen Verbindungen, Jod, Brom, Chlorwasserstoff — um nur die wichtigsten zu nennen — können, wenn sie mit radioaktiven Atomarten markiert sind, über den gasförmigen Zustand den ganzen Laboratoriumsraum mit allen in ihm enthaltenen Gegenständen verseuchen. Derartige Stoffe dürfen daher nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen eingeeengt werden. Am empfehlenswertesten ist es, in völlig abgeschlossenen Apparaturen zu arbeiten. Zum mindesten aber müssen die über den Abdampfgefäßen stehenden Dämpfe abgesaugt und die in ihnen enthaltenen Aktivitäten aus dem Luftstrom herausgewaschen werden.

Ebenso gefährlich ist die sich in natürlich radioaktiven Präparaten bildende Emanation. Sie wird beim Verarbeiten von Radium-Präparaten frei, kann aber auch aus nicht gut verschlossenen Radium-Kapseln entweichen und so dazu beitragen, daß die Umgebung verseucht wird. Eine weitere Quelle für derartige allgemeine Verseuchung ist der radioaktive Staub, der sich aus versprühten Radiosubstanzen bilden kann, wenn die Spritzer an Staubeilchen eintrocknen.

Ein radiochemisches Labor muß also fortlaufend darauf untersucht werden, ob Aktivitätsverseuchung eingetreten ist. Das geschieht einmal durch Kontrolle des Nulleffekts. Hier machen sich aber nur größere Aktivitäten bemerkbar. Zweckmäßiger ist es, im Falle eines Verdachts auf Infektion sämtliche Apparate und Einrichtungsgegenstände mit einem eigens hierzu konstruierten beweglichen Geiger-Müller-Zählrohr zu überprüfen. Man kann sich auch so helfen, daß man mit feuchten Filterpapierrollchen über die Oberfläche der aktivitätsverdächtigen Gegenstände wischt und diese Filterpapierstückchen anschließend an einem Zähler untersucht. Emanationen lassen sich durch ihre Folgeprodukte nachweisen, die sich an negativ elektrisch geladenen Blechen niederschlagen. Es genügt dazu, den positiven Pol einer Anodenbatterie zu erden und an dem negativen ein 10 bis 20 cm² großes Kupferblech anzuschließen. Nach zehn Stunden sind die Blechstreifen bei Anwesenheit von Emanation deutlich aktiv.

Am gefährlichsten für die erfolgreiche Arbeit mit radioaktiven Indikatoren ist also das Einschleppen unbekannter Aktivitäten während des Versuchs. Die sich aus dieser Fehlerquelle ergebenden Unstimmigkeiten sind deshalb so unangenehm, weil sie sich erst am Ende des Versuchs an Hand der Ergebnisse zeigen. Das kann dazu führen, daß ganze Versuchsreihen wiederholt werden müssen.

Nicht weniger unangenehm ist die Infektion des Zählgeräts selbst. Diese macht sich bei aufmerksamer Kontrolle des Nulleffekts schnell bemerkbar, so daß hier häufig noch Abhilfe geschaffen werden kann, bevor der Versuch verdorben ist. Neben den vorerwähnten Ursachen, Verseuchung durch aktive Dämpfe oder Staubeilchen, wird man die Infektion eines Zählers auch darin suchen müssen, daß Spuren der gemessenen Präparate

in ihm verstreut sind. Oft liegt auch einfach ein Verschleppen von Aktivität durch die Hände des Experimentierenden vor. In solchen Fällen kann man versuchen, Zählrohr und Zählrohrgehäuse mit einem mit Alkohol angefeuchteten Wattebausch auszuwischen.

Hin und wieder sind es auch andere Gründe, die den Null-Effekt eines Zählrohrs ansteigen lassen. Abgesehen von Schäden im Nachweisgerät ist oft die Wirkung einer schlecht abgeschirmten γ -Strahlen-Quelle die Ursache, so z. B. in Nebenräumen befindliche Radiumpräparate oder neu angelieferte Radio-Isotope. In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß der Transport derartig strahlender Substanzen, wenn der Transportweg in der Nähe der Meßapparaturen vorbeiführt, den dort Arbeitenden anzukündigen ist, damit nicht die im Augenblick des Vorübertragens gezählten Impulse die Versuchsergebnisse beeinträchtigen.

Das radioaktive Laboratorium

Um die hier aufgeführten Verseuchungsmöglichkeiten weitgehend klein zu halten, ist es zweckmäßig, jedes mit radioaktiven Indikatoren arbeitende Labor in drei Teile aufzugliedern, die räumlich voneinander getrennt sein sollten. In diesen drei Abteilungen werden die drei verschiedenen Größenordnungen der Aktivitäten, wie sie im Laufe von Indikatorenversuchen vorkommen, verarbeitet. Der erste Raum dient der Handhabung der Ausgangsmaterialien und deren Dosierung für die einzelnen Versuche. In ihm werden die einzelnen Präparate geöffnet, abgefüllt, gelöst, wenn nötig mit stabilen Isotopen verdünnt usw. Die dort vorliegenden Aktivitäten bewegen sich in der Größenordnung von einigen Millicurie. Zur Ausstattung dieses Teils des Labors gehört ausreichender Bleischutz und ein gut ziehender Abzug.

Der zweite Arbeitsplatz ist das eigentliche Indikatorlabor. Hier werden die chemischen Umsetzungen vorgenommen, Organe verascht und die zur Messung bestimmten Präparate gewonnen. Die verarbeiteten Aktivitäten sollten 0,1 bis 1 Millicurie nicht übersteigen.

Im Meßzimmer schließlich werden die hergestellten Präparate auf ihre Aktivität untersucht. Hier dürfen keinerlei chemische Operationen mehr vorgenommen werden, um die empfindlichen Meßgeräte von korrodierenden Dämpfen fernzuhalten und jede Infektionsgefahr auszuschließen. Die im Indikatorlabor gewonnenen Meßpräparate werden hier auf die Präparatenhalter montiert und gezählt. Ihre Aktivitäten sollten nicht größer als 1 Mikrocurie sein.

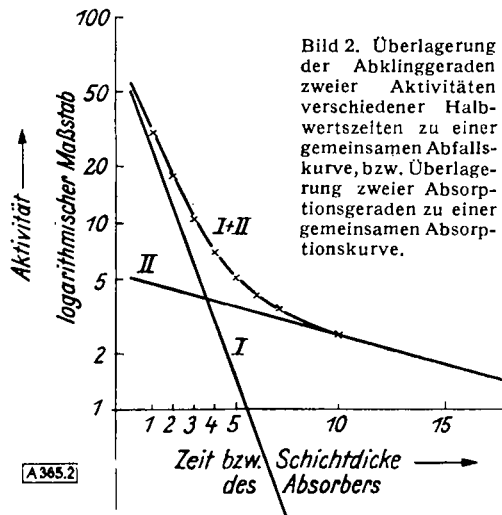
Die in den drei verschiedenen Teilen des Laboratoriums benutzten Gefäße und Geräte dürfen nicht ausgetauscht werden, und auch das arbeitende Versuchspersonal sollte so eingestellt sein, daß es während eines Versuchs nicht in den verschiedenen Arbeitsräumen tätig sein muß. Eine weitere Regel sagt, daß Angehörige eines Indikatorlabors sich und andere nicht mit Handschlag begrüßen und Türklinken nicht mit der Hand, sondern mit den Ellenbogen öffnen sollen.

Identifizierung und Beseitigung von radioaktiven Fremdsubstanzen in verseuchten Meßpräparaten

Bei einer radioaktiven Infektion ist die Menge der verseuchenden Atome neben der Menge des Meßpräparates verschwindend klein. Es können sich unerwünschte Aktivitäten äußerst leicht in Form von adsorbierten oder verschmierten Fremdsubstanzen einschleichen, die äußerlich in keiner Weise in Erscheinung treten. Man braucht sich nur daran zu erinnern, wie groß die Gewichtsmenge eines Mikro-Curies verschiedener Radio-Isotope ist. Ein Mikro-Curie ^{32}P wiegt z. B. $3,44 \cdot 10^{-6}$ mg, ein Mikro-Curie ^{14}C wiegt $2 \cdot 10^{-1}$ mg. Die Empfindlichkeit der Radio-Indikatoren-Methode bringt es mit sich, daß schon durch einige Milliarden radioaktive Fremdatome erhebliche Fehler entstehen können. So besteht immer wieder die Möglichkeit einer Infektion mit fremder Aktivität in einem Labor, das mit verschiedenen Radio-Isotopen arbeitet.

Es scheint daher angebracht, etwas darüber zu sagen, wie man zwei verschiedene Aktivitäten innerhalb eines Präparates unterscheiden kann.

Haben die verwendeten Radio-Isotope verschiedene Halbwertszeiten, so läßt sich an Hand einer Abfallskurve leicht die Uneinheitlichkeit der Aktivität feststellen. Die Aktivität einer radioaktiven Substanz nimmt nach $A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$ ab. Trägt man die in Abhängigkeit von der Zeit gemessenen Aktivitäten auf die logarithmisch geteilte Ordinate eines Koordinatenkreuzes auf und die dazugehörigen Zeiten auf die normal geteilte Abszisse, so erhält man für eine einheitliche Substanz eine gerade Linie. Die Steilheit des Abfalls hängt von der Halbwertszeit ab. Zwei Aktivitäten verschiedener Halbwertszeiten überlagern sich zu einer Kurve (Bild 2).



Da aber im allgemeinen bei Indikatoren-Versuchen mit radioaktiven Substanzen längerer Halbwertszeit gearbeitet wird, ist dieses Verfahren meist sehr zeitraubend. Man bestimmt dann besser an Hand einer Absorptionskurve ob die vom Präparat ausgesandte Strahlung einheitlich ist. Dazu wird das Präparat mit Aluminiumfolien verschiedener Stärke (von 50μ bis zu einigen Millimetern) abgedeckt und gemessen, wie die Aktivität J in Abhängigkeit von der Schichtdicke x der Aluminiumfolie abfällt. Analog zu der Abhängigkeit der Aktivität von der Zeit gilt hier $J = J_0 \cdot e^{-\mu x}$. Für jede einheitliche Substanz mit einheitlicher Strahlung erhält man bei Auftragen von J gegen x auf halblogarithmischem Papier eine gerade Linie mit um so steilerer Neigung, je geringer die Energie der ausgesandten Strahlung ist. Zwei Substanzen gleichzeitig gemessen ergeben also auch hier eine Überlagerung zu einer Kurve (Bild 2). Erhält man eine geradlinige Absorptionskurve, so liegt im allgemeinen nur ein Radioisotop vor. Allerdings muß einschränkend gesagt werden, daß einzelne radioaktive Atomarten zwei oder mehr β -Strahl-Gruppen verschiedener Energie aussenden. In diesen Fällen zeigt auch ein einheitliches Isotop einen kurvenförmigen Absorptionsverlauf. Dazu kommt, daß häufig die Schwächungskurve auch bei einheitlicher Strahlung (insbes. bei kleinen Absorberschichtdicken am Anfang der Kurve) infolge von Streueffekten der β -Strahlung schwach konvex gekrümmt ist.

Gehören die verschiedenen radioaktiven Atomarten verschiedenen Elementen an, so ist es natürlich möglich, die eingeschleppte Aktivität von der gewünschten auf Grund chemischer Reaktionen zu trennen, und so unter Umständen das Versuchsergebnis noch zu retten. Im allgemeinen handelt es sich bei solchen Operationen darum, einen vorhandenen Niederschlag aufzulösen und wieder in geeigneter Form abzuscheiden, während die Verunreinigung in Lösung bleibt. Unter Umständen ist es aber zweckmäßiger, aus der Lösung zunächst die Verunreinigung zu entfernen und anschließend das Präparat wieder zu gewinnen. Eine derartige Operation bezeichnet man als „Umfällung“.

Wird ein zu reinigendes Präparat in Gegenwart der noch gelösten Fremdaktivität abgeschieden, so ist es zweckmäßig, die störende Atomart durch Zugabe inaktiven Elementes zu verdünnen. Unter Umständen ist es erforderlich, die Umfällung unter gleichen Bedingungen zu wiederholen.

Soll das unerwünschte Radio-Isotop vor dem Ausfällen des zu untersuchenden Präparates abgetrennt werden, so wird ebenfalls inaktive Trägersubstanz für die Fremdaktivität zugesetzt und beide zusammen ausgefällt. Dabei ist es ebenfalls ratsam, stabiles Isotop der zu untersuchenden Aktivität zuzusetzen, um Verluste durch Adsorption am Trä-

ger zu vermeiden. Auch hier ist es häufig nötig, nach dem Abfiltrieren des Niederschlages noch eine zweite gleiche Fällung vorzunehmen, um die letzten Reste der Verseuchung zu beseitigen.

Verseuchungsgefahren bei der Verwendung stabiler Isotope

Als Markierungssubstanzen lassen sich neben den radioaktiven Isotopen auch stabile Isotope verwenden. In diesem Fall dient als Markierungsmerkmal die Verschiebung des Isotopenverhältnisses der markierten Substanz gegenüber dem des natürlichen Isotopengemisches. Als Nachweisinstrument benötigt man ein Massenspektrometer, mit dessen Hilfe sich die Verschiebung leicht und schnell bestimmen läßt.

Zu einer vorhandenen Menge Ausgangsmaterial mit natürlichem Isotopenverhältnis wird eine bekannte Menge des angereicherten oder reinen Markierungsisotops zugegeben. Man kann, um ein Beispiel zu nennen, ein Kohlendioxyd herstellen, in dem das natürliche Verhältnis von ^{13}C zu ^{12}C in beliebiger Weise zu Gunsten des normalerweise nur zu 1,1% vorhandenen ^{13}C verschoben wird. Mit Hilfe dieses markierten Kohlendioxyds läßt sich dann z. B. eine ^{13}C -carboxyl-markierte Essigsäure gewinnen und an Hand des verschobenen Isotopenverhältnisses mit dem Massenspektrometer in ähnlicher Weise verfolgen, wie sich eine radioaktive Essigsäure mit einem Geiger-Müller-Zählrohr nachweisen läßt.

Bei dem Markierungsverfahren mit stabilen Isotopen sind Beeinträchtigungen der Versuchsergebnisse durch eingeschleppte Isotope viel geringer als bei einer radioaktiven Markierung. Einmal kann nur das zur Markierung benutzte Isotop des untersuchten Elements das Versuchsergebnis beeinträchtigen, da alle anderen Fremdelemente durch das elektrische und magnetische Feld an ganz andere Stellen im Massenspektrometer abgelenkt werden. Eine Verseuchung durch Fremdelemente wie beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen besteht daher nicht. Die Verseuchungsgefahr durch das zur Messung verwendete Isotop selbst aber ist ebenfalls viel geringer, da die Mengen, die eine Messung beeinflussen, meistens sehr viel größer sind als bei radioaktiven Atomarten. Lediglich die Ionenquelle des Massenspektrometers muß bei zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen gut gereinigt werden, insbesondere dann, wenn die erste Messung mit einem Präparat ausgeführt wurde, das gegenüber dem nachfolgenden eine sehr viel größere Absolutmenge des zu messenden Isotops enthält.

Eingeg. am 6. Juni 1951 [A 365]

Versammlungsberichte

Internationales Spektroskopikertreffen in Basel

Vom 28. bis 30. Juni 1951 fand in Basel auf privater Basis ein internationales Spektroskopikertreffen statt. J. Lecomte (Paris), R. Mecke (Freiburg i. Br.), E. Miescher (Basel), G. Milazzo (Rom), H. W. Thompson (Oxford) und P. Swings (Lüttich) hatten gemeinsam dazu eingeladen. 200 Spektroskopiker aus 12 Ländern (davon 8 aus USA) waren dieser Einladung gefolgt. Einen offiziellen Charakter bekam die Tagung nur durch einen Empfang bei der Basler Regierung.

Die 50 Vorträge gruppieren sich um zwei Hauptthemen:

- A) Experimentelle Ergebnisse der Atom- und Molekelspektroskopie,
- B) Spektroskopie und chemische Bindung.

Zwanglose Aussprachen über allgemein interessierende Fragen der Spektroskopie fügten sich in das Programm ein.

Während E. Miescher in seiner Eröffnungsansprache nach der Begrüßung der Teilnehmer auf die mit Balmer beginnende spektroskopische Tradition der Stadt Basel hinwies, dankte R. Mecke in seiner Schlußansprache all denen, die zum Gelingen der Tagung beigetragen hatten, nicht zuletzt der schweizerischen Industrie, die durch großzügige Spenden die materiellen Voraussetzungen für die Durchführung der Tagung und für einen Schiffsflug nach Rheinfelden geschaffen hatte. R. Mecke wies weiter auf die mit der Wiederbelebung der Spektroskopie besonders für die Industrie wichtig gewordene Ausbildung von spektroskopischem Nachwuchs hin. Er schlug endlich vor, das nächste Treffen dieser Art im Herbst 1952 oder im Frühjahr 1953 in Paris abzuhalten.

Nach der Tagung fuhr ein Teil der Teilnehmer zum Observatorium auf dem Jungfraujoch und ein anderer Teil besichtigte die spektroskopischen Einrichtungen des Instituts für physikalische Chemie in Freiburg und das Fraunhofer-Institut für Sonnenforschung auf dem Schauinsland. Ein ausführlicher Vortragsbericht einschließlich der gemachten Diskussionsbemerkungen und Angabe der Zeitschriften, in denen die einzelnen Originalbeiträge veröffentlicht werden, erscheint demnächst in Bolletino scientifico della facoltà di chimica industriale, Bologna (Italien).

E. MIESCHER, Basel: Einführung und Bericht über eigene Arbeiten.

Die Geschichte der Spektroskopie in Basel beginnt mit dem Jahre 1885, in dem J. J. Balmer (1825–1898) die nach ihm benannte Formel für die Serie der sichtbaren Wasserstoff-Linien entdeckte, die für die Entwicklung der Spektroskopie und für das Verständnis des Atombaus von größter Bedeutung war. In späteren Jahren arbeiteten A. Hagenbach und M. Wehrli über spektroskopische Probleme. Neuerdings sind aus dem Basler Institut Arbeiten des Vortr. über Molekelspektren hoher Multiplizität ($^1\Pi$ – $^7\Sigma$ -Banden von Manganhalogeniden) hervorgegangen. Ferner ergaben Untersuchungen im Schumann-Gebiet mit einem Vakuum-Gitterspektrographen an der RF-Molekel (die die Reihe der isoelektronischen Molekeln N_2 , CO in Richtung wachsender Unsymmetrie fortsetzt) die für ihr Termschema zu erwartende Analogie. Weiter wurde ein bisher unbekanntes Spektrum von NO gefunden, dessen Ursprung bei 60366 cm^{-1} liegt und das aus Dublettbanden mit einer Aufspaltung von 122 cm^{-1} besteht. Die stark erniedrigte Schwingungsfrequenz von 1216 cm^{-1} deutet auf die starke Lockerung der NO-Bindung im angeregten Zustand hin.

C. J. BAKKER, Amsterdam: Magnetische Beeinflussung von Spektrallinien.

Die Beeinflussung der Anregungsstärke von Spektrallinien in einer Gasentladungslichtquelle durch ein äußeres Magnetfeld wird untersucht. Eine teilweise Diskussion der Ergebnisse wurde angeschlossen.

A. KASTLER, A. FRÜHLING und R. GOURDIOL, Paris: Untersuchung der durch zirkular polarisierte UR-Strahlung angeregten Phosphoreszenz.

Es wird versucht, durch optische Versuche die Relaxationszeit der Energieübertragung zwischen Spin und Gitter zu erfassen. Hierzu wird ein Phosphor ($\text{ZnS} + \text{Cu}$) durch Ultraviolett angeregt und dann durch Ultrarot „ausgeleuchtet“. Diese Ausleuchtung führt bekanntlich zu einer momentanen Verstärkung des Phosphoreszenzleuchtens, gefolgt von beschleunigtem Abklingen. Der Versuch besteht darin, das Ultrarotlicht zirkular zu polarisieren und den Drehsinn des Zirkularlichtes plötzlich umzukehren. Bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs hat diese Umkehrung, wie das Experiment zeigt, keinen Einfluß auf die Abklingkurve. Doch ist ein Einfluß bei sehr tiefer Temperatur zu erwarten. Versuche über die Ausbeute und Polarisation der Fluoreszenz von Einkristallen seltener Erdsalze bei tiefer Temperatur müssen ebenfalls Auskunft ergeben über die Energieübertragung zwischen Spin und Gitter. Die Abklingkurven wurden mit Hilfe eines Kathodenstrahloszillographen aufgenommen.

G. PORTER, Cambridge: Spektroskopische Anwendungen des Ultrablitzes.

Die bereits mehrfach mit Erfolg angewandte Hochleistungs-Ultrablitz-Lampe besitzt als Lichtquelle für die Spektroskopie und Photochemie folgende Vorteile: 1) Hohe Energieverteilung und große effektive Leistung; 2) Stets richtige Synchronisation; 3) Gute Reproduzierbarkeit jedes Blitzes; 4) Kurze Dauer des Blitzes. – Der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Leistung wird gezeigt (Abmessungen, Druck und Füllung des Rohres, Kapazität, Frequenz) und verschiedene Ausführungsformen zur Erzielung von Kontinua und zur Untersuchung von Radikalen werden genauer beschrieben (vgl. G. Porter, Proc. Roy. Soc. 200, 284 [1950] und Disc. Faraday Soc. 9 [1950]).

M. MIGEOTTE, Liège: Die Beobachtung des ultraroten Sonnenspektrums auf dem Jungfraujoch.

Zur Beobachtung von Molekelspektren wurden auf dem Jungfraujoch zwei Gitterspektrographen von höchster Auflösung und vielseitiger Verwendbarkeit aufgestellt und damit das UR-Sonnenspektrum auf die Anwesenheit einfacher Molekeln in der höheren Erdatmosphäre untersucht. Gefunden wurde: CO , N_2O , CH_4 , CO_2 , O_3 , wenig HDO , vielleicht NO , aber kein C_2H_4 , $(\text{CN})_2$, NH_3 , D_2O .

L. M. BRANSCOMB, Cambridge/Mass.: Die Emission atmosphärischer Sauerstoffbanden in der Entladung und im Nachleuchten von reinem Sauerstoff.

In reinem Sauerstoff kann im Ultraroten ein starkes Nachleuchten erzeugt werden, dessen Spektrum nur aus den verbotenen (0,0)- und (0,1)-Banden des atmosphärischen $^1\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$ Systems von O_2 besteht. Die Rotations- und Schwingungs-Temperaturen deuten darauf hin, daß die Molekeln vor der Strahlung das thermische Gleichgewicht bei Zimmertemperatur erreichen. Die direkte Entladung, die dieses Nachleuchten hervorruft, enthält nur atmosphärische Banden und einige Bogenlinien von atomarem Sauerstoff. Die mit einem 2 Meter-Gitterspektrographen aufgelöste Rotationsstruktur liefert für die sehr intensive (0,0)-Bande eine Boltzmann-Verteilung mit einer Rotations-Temperatur von $710^\circ\text{K} \pm 10^\circ$ und eine ähnliche Schwingungstemperatur. Die atmosphärischen Banden scheinen durch molekulare Drei-Teilchen-Rekombination