

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 4. Dezember 1952

W. HERR, Mainz: *Chemische Reaktionen der durch Kernprozesse gebildeten radioaktiven Atome.*

Die nach den verschiedensten Kernprozessen entstehenden Atome bekommen hohe kinetische Energiebeträge zuerkannt. In welcher Verbindung und in welcher Wertigkeitsstufe ein radioaktives Atom nach der Entstehung vorliegt, läßt sich u.U. experimentell einfach zeigen. Man gibt zu der radioaktiven Probe inaktive Trägersubstanzen des Elementes in den zu erwartenden Wertigkeits- und Bindungsformen zu und trennt nach gewöhnlichen analytischen Methoden die Substanzen und bestimmt ihre Radioaktivität. Die Verteilung der aktiven Atome läßt Rückschlüsse auf den Reaktionsweg zu.

Das Studium der Chemie der „heißen Atome“ hat bereits eine wichtige und interessante Anwendung gefunden, nämlich die Herstellung von radioaktiven Präparaten höchster Konzentration nach dem sog. Szilard-Chalmers-Verfahren. Dieses Verfahren ist im Prinzip ein Isotopen-Trennverfahren. Das vom Rückstoß betroffene Atom wird aus seiner Ausgangsverbindung gerissen und kann dann leicht isoliert werden. Am Beispiel der organischen Halogenverbindungen wurde gezeigt, daß, obwohl die Bindung Kohlenstoff-Halogen in jedem Fall gelöst werden sollte, doch ein großer Teil der radioaktiven Atome in der organischen Verbindung zurückbleibt. Dieser Anteil der organisch gebundenen Radioaktivität wird als „Retention“ bezeichnet. Die Retention wird durch kleine Mengen freies Halogen beeinflusst, eine Herabsetzung der Retention wird durch Zugabe von organischen Basen und durch Verdünnung bewirkt. In der Gasphase ist die Retention praktisch Null. Bei tiefer Temperatur wird die Retention sehr erhöht. Die analytische Untersuchung des organisch gebundenen Radiohalogens zeigt nun, daß die verschiedensten Halogen-Substitutionsprodukte gebildet werden. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit bei der Entstehung einzelner Reaktionsprodukte weist darauf hin, daß zwischen Reaktionen des schnell fliegenden (heißen) Atoms und des bereits abgekühlten zu unterscheiden ist. Eine Deutung der experimentellen Ergebnisse ist auf Grund der von Libby entwickelten Theorie möglich.

Auch aus anorganischen Verbindungen können (n , γ)-Rückstoßatome abgetrennt werden, wenn sich das betroffene Atom in einer anderen Wertigkeitsstufe vorfindet. So gewinnt man durch Neutronenbestrahlung von KMnO_4 das Radioisotop ^{56}Mn ($T = 2,6$ h) in praktisch gewichtsloser Menge in Form des $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Die Retention ist hier abhängig vom pH -Wert, von der Konzentration der Lösung und vom Aggregatzustand. Das Mn-Homologe, das Rhenium, zeigt ein diesbezüglich anderes radiochemisches Verhalten.

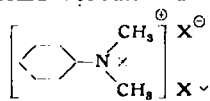
Am Kernisotomen $^{80}\text{Br}^*$ wurde gezeigt, daß auch chemische Reaktionen infolge Anregung und Neuordnung der Elektronenhülle möglich sind, obwohl nur sehr kleine Rückstoßenergien, die unter dem Betrag der chemischen Bindungsenergie liegen, zur Verfügung stehen. Chemische Umsetzungen werden auch nach der energiereicheren Kernreaktion ^{14}N (n , p) ^{14}C beobachtet. Werden einfache N-haltige Substanzen mit Neutronen bombardiert, so findet man die ^{14}C -Aktivität auf CH_4 , CH_3OH , HCN , HCOOH usw. verteilt. Das Studium der heißen Atom-Reaktionen verspricht u. U. eine Vereinfachung in der Synthese markierter Verbindungen. H. [VB 435]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 27. November 1952

L. HORNER, Frankfurt/M.: *Zur Existenz der Durchgangsradikale.*

Das allgemein formulierte Reaktionsschema¹⁾ wird am Beispiel gemischter aromatisch-aliphatischer tertiärer Amine z. B. Dimethylanilin eingehend geprüft. Es wird gezeigt, daß man ganz allgemein zu einem guten Verständnis des Reaktionsablaufes gelangt, wenn man einen „Primärverband“ annimmt, in welchem die



Durchgangsradikale (Definition siehe ¹⁾ und ²⁾) in abwartender Haltung mit endlicher Lebensdauer verharren. Durch Vergleich der jodometrisch gefundenen Werte mit den acidimetrisch ermittelten Werten eröffnet sich die Möglichkeit, etwas über die Le-

¹⁾ Chem. Ber. 85, 804 [1952]. ²⁾ Diese Ztschr. 62, 359 [1950].

bensdauer der Durchgangsradikale im Primärverband auszusagen. Der Beweis für die Umwandlung der Aminium-Verbindungen in C-Radikale unter Abstoßung eines Protons wird durch das Studium der Autoxydation und des Verbrauchs an Stickoxyd erbracht. Es entstehen labile Sekundärperoxyde, deren Struktur diskutiert wird. In Gegenwart von Stickoxyd wird Dimethylanilin in N-Methyl-formyl-anilid bzw. p,p'-Dimethylamino-azoxybenzol umgewandelt. Der Sitz der Radikalstelle befindet sich demnach bevorzugt in p-Stellung bzw. in der Seitenkette in α -Stellung zum Stickstoff.

Die Umsetzung zwischen Trimethylamin und Chlor in wäßriger Lösung wird besprochen und die Deutung von H. Böhm kritisch diskutiert³⁾. Die von Pfeiffer und Wizinger⁴⁾ gegebene Deutung der Substitution über Carbenium-Ionen für das Beispiel der substituierten asymmetrischen Diphenyläthylene trägt einer Reihe experimenteller Befunde nicht Rechnung. Es wird ein Mechanismus über Merichinone vorgeschlagen. Schließlich wird gezeigt, daß sich auch das System: Äther-Stickstofftetroxyd¹⁾ sehr gut in das allgemeine Reaktionsschema einbaut. Der Bildung von Diazoniumsalzen kommt eine besondere Beweiskraft für das Auftreten von C-Radikalen zu. Bei tertiären Aminen⁵⁾ vom Typ des Dimethylanilins tritt im Gegensatz zu Anisol und seinen Derivaten eine 2fache Kernsubstitution ein. Als Nebenreaktionen laufen wie beim Anisol die oxydative Entalkylierung und Diazoniumsalzbildung ab. Thioanisole⁶⁾ wird von Stickstofftetroxyd nur in das Sulfoxid übergeführt. Abschließend wurde dann darauf hingewiesen, daß dem Vorgang der Dimerisierung⁷⁾ eine erhebliche Beweiskraft für die Bildung von C-Radikalen zugeordnet werden kann. Die Vereinigung zweier Reste zum Dimeren wird durch die Annahme des „Primärverbandes der Durchgangsradikale“ kinetisch plausibel. H. [VB 434]

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.

Hauptversammlung 9. bis 13. Oktober 1952 in Baden-Baden

Im Mittelpunkt der 40. Hauptversammlung (350 Teilnehmer) stand eine Vortragstagung, aus der Referate einiger Vorträge wiedergegeben werden. Im Rahmen der festlichen Hauptversammlung, bei der Bürgermeister Bergassessor a. D. Dr. Friedensburg, Berlin, über Zukunftsprobleme der deutschen Metallversorgung sprach, wurde die Georg-Agricola-Denk Münze an den Direktor des Instituts für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie, Prof. Dr.-Ing. F. Johannsen, verliehen.

H. F. EHRENBURG und W. PAUL, Göttingen: *Massenspektrometrische und radiometrische Untersuchungen an Blei-Isotopen und ihre Verwendbarkeit für die Probleme der Lagerstättenforschung.*

Das in den Erzen vorliegende Blei ist zusammengesetzt aus vier Isotopen mit verschiedenem Atomgewicht. Der Anteil der vier Isotopen ist davon abhängig, wieviel Zerfallsblei aus Uran und Thorium während der geologischen Entwicklungszeit entstanden ist. Daher lassen sich aus dem Isotopenmischungsverhältnis Rückschlüsse auf den Zeitpunkt der Abtrennung des Bleis aus dem Magma und auf genetische Zusammenhänge zwischen Erzen verschiedener Vorkommen ziehen. Das Meßverfahren wird beschrieben und Versuchsergebnisse werden mitgeteilt.

H. HÜTTENHAIN, Clausthal: *Die Bedeutung der Mineralanalyse für die praktische Lagerstättenforschung.*

Für die Mineralanalyse, die zur praktischen Lagerstättenforschung verwendet werden soll, werden als wichtigste Forderungen erachtet: Die Analysen haben sich auf Erze und Gangarten zu erstrecken. Neben der quantitativen Erfassung der Hauptelemente müssen auch die Spurenelemente erfaßt werden, weshalb chemische und spektrochemische Untersuchungen zweckmäßig parallel laufen sollen. Der Reinheitsgrad des Untersuchungsmaterials ist makro- und mikroskopisch zu prüfen. Der auswertende Wissenschaftler muß sich über die Grenzen der angewendeten Analysemethoden im klaren sein. Erst die Beobachtung aller dieser Voraussetzungen ermöglicht es dem Geochemiker, in Zusammenarbeit mit dem Geologen, Tektoniker, Lagerstättenkundler und Geophysiker zu richtigen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Lagerstätte zu kommen.

¹⁾ Ebenda 63, 531–532 [1951]. ²⁾ Liebigs Ann. Chem. 461, 132 [1928]. ³⁾ Unveröffentlicht.

⁴⁾ α -Naphthyl-methyläther $\xrightarrow{\text{N}_2\text{O}_4}$ 4,4'- α -Dinaphthyl-methyläther; Dimethylanilin $\xrightarrow{\text{Cl}_2}$ Tetramethylbenzidin; Benzaldehyd-N-methylphenylhydrazin $\xrightarrow{\text{POOP}}$ N-methyl-osazon des Benzils.