

207 bestimmt werden. Da die Halbwertszeiten der beiden 206 U-Isotope sehr verschieden sind, ändert sich auch das Mengenverhältnis der radiogenen Endprodukte mit dem Mineralalter nach folgender Formel

$$\frac{\text{Pb } 207}{\text{Pb } 206} = \frac{1}{138} \cdot \frac{(e^{\lambda_1 t} - 1)}{(e^{\lambda_2 t} - 1)}.$$

<sup>1</sup> bedeutet das heutige Verhältnis der beiden U-Isotope,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Zerfallskonstante von  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$ ,  $t$  das Mineralalter.

Auch läßt sich häufig mit einem Flüssigkeitszählrohr in geeigneten U-Mineralien das sog. „chemische“ Alter aus der spezifischen Aktivität des Radio-Bleis angeben. Neben der  $^{40}\text{K}/\text{Ar}-$  und der  $^{87}\text{Rb}/\text{Sr}$ -Methode kommt neuerdings auch noch die  $^{187}\text{Re}/\text{Os}$ -Methode für Altersbestimmungen spezieller Mineralien in Betracht. Die Radioaktivität des Re wurde ursprünglich als äußerst gering angesehen, doch gelang es, insbes. auch mit Hilfe der sehr empfindlichen Neutronenaktivierung, das Alter von Re-führenden Erzen zu bestimmen. Durch Neutronenaktivierung waren auch die notwendigen Bestimmungen der Häufigkeit von Isotopen möglich. Untersuchungen an norwegischen Molybdänlängen bestätigen u. a. die Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  von ca.  $8 \cdot 10^6$  a.

Ähnliche Untersuchungen an Mn- und Re-reichen Mineralien (wie Columbiten, Gadoliniten usw.) sollten die Frage nach der in geologischen Zeiträumen möglichen Existenz eines langlebigen, „primär“ entstandenen Technetium-Isotops beantworten. Zwar wurde weder in diesem alten Mineralien noch in Fe-Meteoriten  $^{98}\text{Ru}$ , Tochter eines  $\beta^-$ -instabilen  $^{98}\text{Tc}$ -Isotops, nachgewiesen, doch ließ sich zeigen, daß in der Erdkruste sehr kleine Mengen eines sekundär gebildeten Tc-Isotops der Masse 99 vorhanden sind. Dieses Isotop mit einer Halbwertszeit von  $2 \cdot 10^5$  Jahren entsteht beispielsweise bei der Spaltung des Urans im Reaktor, muß aber auch bei der natürlichen sog. „spontanen“ Spaltung des  $^{238}\text{U}$ -Isotops auftreten. Aus dieser „spontanen“ Spaltung, die mit der sehr langen Halbwertszeit von  $8 \cdot 10^{15}$  Jahren abläuft, ergibt sich die Gleichgewichtsmenge des  $^{98}\text{Tc}$ , die sich aus den bekannten Spaltausbeuten und der Zerfallskonstanten errechnen läßt, zu etwa  $7 \cdot 10^{-7}$  g  $^{98}\text{Tc}$  pro t Uran. Weiterhin folgt, daß in einem Uran-Mineral mit einem Alter von  $1 \cdot 10^8$  Jahren etwa 2 mg  $^{98}\text{Ru}$  pro t Uran vorhanden sind und daß hier der indirekte, massenspektrometrische Nachweis des  $^{98}\text{Tc}$  über dessen Folgeprodukt  $^{98}\text{Ru}$  mit größter Empfindlichkeit geführt werden kann. In der Natur entsteht das  $^{98}\text{Tc}$  auch noch durch Neutroneneinfang des stabilen  $^{98}\text{Mo}$ -Isotops. Da Neutronen allgegenwärtig sind — sie werden durch die Höhenstrahlung und durch  $(\gamma, n)$ - und  $(\alpha, n)$ -Prozesse in U- und Th-haltigen Gesteinen laufend erzeugt — so läßt sich aus den gemessenen Neutronendichten in Oberflächengesteinen errechnen, daß in besondere günstig an der Oberfläche gelagerten Molybdänmineralien etwa bis zu  $1,5 \cdot 10^{-14}$  g  $^{98}\text{Tc}/\text{g Mo}$  durch die  $n, \gamma$ -Kernreaktion gebildet werden und vorhanden sind.

Weitere natürliche Radio-Isotope sind ( $^3\text{Tr}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  usw.), die auf sekundärem Wege über verschiedene Kernprozesse entstanden sind. Wenn auch ihre Menge außerordentlich gering ist, so können sie doch zum Verständnis der frühesten Geschichte unserer Erde und des Kosmos beitragen. [VB 770]

### GDCh-Ortsverband Bonn

am 7. Februar 1956

H. JONAS, Leverkusen: Fluorosäuren des Phosphors und Schwefels.

Angeregt durch die von W. Lange und Mitarbeitern gefundenen Alkali- und Erdalkalifluorophosphate wurde ab 1949 die Möglichkeit der technischen Herstellung und Verwendung von Fluorosäuren bzw. -salzen des Phosphors und Schwefels untersucht. Nach damals neuen Verfahren, die gekennzeichnet sind durch den Ausschluß von Wasser als Lösungsmittel, d. h. durch das Arbeiten im Schmelzfluß, in Fluorwasserstoff und in flüssigem Schwefeldioxyd, gelang die Herstellung folgender Verbindungstypen in präparativ glatter Arbeitsweise: Mono- bzw. Difluorophosphorsäure (durch Solvolyse von  $\text{POCl}_3$  mit entsprechenden Mengen HF und  $\text{H}_2\text{O}$ ), Monofluorophosphate (durch Spaltung der Polyphosphat-Kette in Metaphosphaten mit Fluoriden im Schmelzfluß), Difluorophosphat (durch Konproportionieren von Hexafluorophosphaten mit Metaphosphaten im Schmelzfluß), und schließlich Hexafluorophosphat (durch Umsetzung sog. Metallhydrogenpolyfluoride mit  $\text{PCl}_5$ ). Die Suche nach Derivaten einer Monooxofluorophosphorsäure des Anionentyps  $(\text{POF}_4)^-$  bzw.  $(\text{POF}_5)^{2-}$  verlief bisher ergebnislos. Von der Hexafluorophosphorsäure sowie vom  $\text{PF}_5$  konnten wohldefinierte Addukte an Äther gefaßt werden. Die Untersuchungen ergaben weiter Beiträge zur Kenntnis des Aufbaues von PV-Halogeniden.

Von den Fluorosäuren des Schwefels bzw. den entsprechenden Salzen wurden die Fluorsulfinsäure und die Fluorsulfinsäure (s. a. F. Seiff<sup>1</sup>) untersucht. Die präparativen Arbeiten führten zu Betrachtungen über die Affinität von Nichtmetallfluoriden und -oxyden einschließlich des Wassers, welche als Lewis-Säuren angesehen werden können, zu den Metallfluoriden, die in diesen Systemen als Basenanaloga fungieren. Danach lassen sich die Säuren, Oxyde und Fluoride nach ihrer Stärke in eine Reihe der Haftfestigkeit an den „basischen“ Metallfluoriden einordnen.

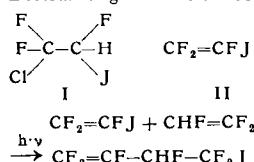
Trotz vielfältiger Bemühungen konnten weder auf der Grundlage des auffälligen Hydrolyseverhaltens, d. h. der Stabilität gegenüber alkalischen Lösungen, noch der typischen Fällungsreaktionen der Anionen, noch der physiologischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen bisher Möglichkeiten für ihre technische Verwertung gefunden werden. [VB 768]

<sup>1</sup>) Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 [1956].

## Rundschau

Eine neue Hydrazin-Synthese beschreibt H. W. Passino (M. W. Kellogg-Company). Harnstoff wird mit einem Carbonyl-bildendem Metall umgesetzt, wobei Kohlenoxyd herausgelöst wird und Hydrazin und Metallcarbonyl entstehen. Praktisch verwendet man je nach Reaktionstemperatur Nickel oder Eisen. Arbeitet man bei  $132^\circ\text{C}$ , also zwischen Schmelz- und Zersetzungspunkt des Harnstoffs, so erhält man Hydrazin und Kohlenoxyd als gasförmige Produkte. Das Carbonyl wird sofort wieder zersetzt, das Metall wirkt hier nur als Katalysator.  $\frac{1}{6}$  der Harnstoff-Menge geht dabei in Semicarbazid über. Weniger Nebenprodukte erhält man bei  $40-60^\circ\text{C}$ . Hier reagiert nur mehr Nickel rasch genug mit dem festen Harnstoff. Hydrazin bleibt als Flüssigkeit zurück, das gasförmige  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  wird thermisch zerstellt und Nickel der Reaktion wieder zugeführt. (U.S.Pat. 2717201 (6.Sept.1955)). —Pe. (Rd 94)

Darstellung und Umsetzungen von Perfluoriodäthylen studierten J. D. Park, R. J. Seiff und J. R. Lacher. Umsetzung von Trifluoräthylen mit  $\text{JCl}$  ergibt I, aus dem mit in Mineralöl suspendiertem KOH Perfluoriodäthylen (II) erhalten wird. II reagiert bei UV-Bestrahlung mit vielen Olefinen, insbes. Mono-, Di- und Trifluor-



äthylen, wobei in radikalischer Reaktion ( $\text{CF}_2=\text{CFJ} \rightarrow \text{CF}_2=\text{CF} \cdot + \text{J} \cdot$ ) Butene gebildet werden. Der Angriff setzt immer am H-reichsten Kohlenstoff ein. Der Strukturbeweis gelingt durch Überführung in die entsprechende Butadiene mit KOH. II allein dimeri-

siert bei UV-Bestrahlung zu 4,4-Dijod-perfluorbuten-1. Das Perfluorvinyl-Radikal zeigt eine Abnahme der Reaktivität mit folgenden Gruppierungen:  $\text{CH}_2 > \text{CFH}, \text{CHCl} > \text{CF}_2 > \text{CFJ}, \text{CCl}_2$ . (J. Amer. chem. Soc. 78, 59 [1956]). —Kö. (Rd 82)

Eine neue krebshemmende Substanz haben Chemiker, Mikrobiologen und Pharmakologen des Sloan-Kettering Institutes für Krebsforschung und der Firma Parke, Davis & Co., Detroit, aus einem nicht identifizierten *Streptomyces*-Stamme isoliert, aufgeklärt und synthetisiert. Die neue Verbindung,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Fp} 145-155^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} + 21^\circ$  (in Wasser),  $\lambda_{\text{max}}$  274 und  $244 \mu\text{m}$ , gab bei der Perjodsäure-Oxydation 0,96 Mol L-Glutaminsäure. Als Formel wurde 6-Diazo-5-oxo-L-norleucin oder 6-Diazo-5-oxo-4-amino-capronsäure abgeleitet. Die für Diazoketon typische Umlagerung nach Wolff ergab L- $\alpha$ -Aminoadipinsäure und entschied so zugunsten der ersten Formel (I). Mehrere Synthesen von I wurden ausgeführt. So ergab die Umsetzung des Säurechlorides des N,N'-Phthaloyl-L-glutaminsäure- $\alpha$ -methylesters mit Diazomethan ein Diazoketon, das sich nach Hydrazinolyse des Phthaloyl-Restes und Verseifung des Methylesters mit methanolischer Natron-Lauge und anschließender Reinigung an einer Kohlepulversäule mit natürlichem 6-Diazo-5-oxo-L-norleucin identisch erwies. Ein anderer Syntheseweg ging vom Benzylester der 2,5-Dioxo-4-oxazolidon-propionsäure aus, der über die Säure in

